F 1162

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

STUDII ȘI CERCETĂRI DE METALURGIE

1

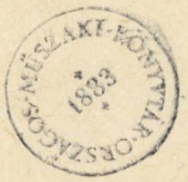
ANUL VII
1962

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

F 1162

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE



1

ANUL VII

1962

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

COMITETUL DE REDACŢIE

I. HUBER-PANU, membru corespondent al Academiei R.P.R. — *redactor responsabil*; L. SOFRONI — *redactor responsabil adjunct*; GH. VANCI; O. BOLGIU; TR. DUMITRESCU; ŞT. MANTEA; I. CORNEA; R. FISCHGOLD — *secretar de redacţie.*

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE
Apare de 4 ori pe an

CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE
str. Foişorului nr. 41

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

Tomul VII, nr. 1 1962

SUMAR

Pag.

METALURGIE FIZICĂ

OVIDIU BOLGIU şi MARIA BOLGIU, Transformările „subalotropice" ale fierului legate de unele proprietăţi ale oţelurilor 7

MARIUS PROTOPOPESCU şi NICOLAE PETRESCU, Aliaje semiconductoare pe bază de telur pentru frigidere termoelectrice 33

V. RITTENBERG, B. DIDIV şi P. ROMAN, Dislocaţii şi macle în monocristale de siliciu obţinute prin metoda topirii zonare 51

B. DIDIV, V. RITTENBERG şi P. ROMAN, Studiul distribuţiei impurităţilor într-un lingou de material semiconductor pornind de la o pastilă dotată, prin topire zonară repetată, cu aplicaţii la dotarea siliciului . . 63

SIDERURGIE

L. SOFRONI, C. COSNEANU, E. NICOLOIU şi S. FRUCHTER, Consideraţii privind conţinutul de gaze şi incluziuni nemetalice în fontele brute indigene 73

PRELUCRAREA METALELOR PRIN DEFORMAŢII PLASTICE

R. FISCHGOLD şi I. DRĂGAN, Cercetări experimentale privind influenţa intensităţii de deformare asupra proprietăţilor mecanice ale unor sortimente de table subţiri laminate la cald 89

METALURGIA PULBERILOR

ALEXANDRU DOMŞA, LIVIU BOTHA şi ATTILA PÁLFALVI, Contribuţii la elaborarea pulberilor magnetice utilizabile în tehnica agricolă . . . 103

NOTE 115

RECENZII 117

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE
CENTRE DE RECHERCHES MÉTALLURGIQUES

ÉTUDES ET RECHERCHES DE MÉTALLURGIE

Tome VII, nº 1 1962

SOMMAIRE

Page.

MÉTALLURGIE PHYSIQUE

OVIDIU BOLGIU et MARIA BOLGIU, Transformations « sous-allotropiques » du fer rattachées à certaines propriétés des aciers 7

MARIUS PROTOPOPESCU et NICOLAE PETRESCU, Alliages semi-conducteurs à base de tellure pour frigidaires thermoélectriques 33

V. RITTENBERG, B. DIDIV et P. ROMAN, Dislocations et macles dans les monocristaux de silicium obtenus par la méthode de la zone fondue . . 51

B. DIDIV, V. RITTENBERG et P. ROMAN, Étude de la distribution des impuretés dans un lingot de matériel semi-conducteur en partant d'une pastille dotée, par fusion zonaire répétée, avec des applications à la dotation du silicium 63

SIDÉRURGIE

L. SOFRONI, C. COSNEANU, E. NICOLOIU et S. FRUCHTER, Considérations sur la teneur en gaz et inclusions non métalliques des fontes brutes indigènes 73

FAÇONNAGE DES MÉTAUX PAR DÉFORMATIONS PLASTIQUES

R. FISCHGOLD et I. DRĂGAN, Recherches expérimentales au sujet de l'influence de l'intensité de déformation sur les propriétés mécaniques de certaines tôles minces laminées à chaud 89

MÉTALLURGIE DES POUDRES

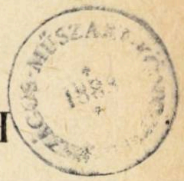
ALEXANDRU DOMŞA, LIVIU BOTHA et ATTILA PÁLFALVI, Contribution à l'élaboration des poudres magnétiques utilisables pour l'agriculture 103

NOTES 115

COMPTES RENDUS 117

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

АКАДЕМИЯ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ
ЦЕНТР МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ



ТРУДЫ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПО МЕТАЛЛУРГИИ

Том VII, № 1 1962

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ

ОВИДИУ БОЛДЖИУ и МАРИЯ БОЛДЖИУ, „Субаллотропные" превращения железа, связанные с некоторыми свойствами сталей 7

МАРИУС ПРОТОПОПЕСКУ и НИКОЛАЕ ПЕТРЕСКУ, Полупроводниковые сплавы на основе теллура для термоэлектрических холодильников 33

В. РИТТЕНБЕРГ, Б. ДИДИВ и П. РОМАН, Дислокации и двойники в монокристаллах кремния, полученных методом зонной плавки 51

Б. ДИДИВ, В. РИТТЕНБЕРГ и П. РОМАН, Исследование распределения примесей в слитке из полупроводникового материала, исходя из легированной таблетки, путем повторной зонной плавки, с целью получения кремния с определенными свойствами 63

ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Л. СОФРОНИ, К. КОСНЯНУ, Е. НИКОЛОЮ и С. ФРУХТЕР, Содержание газов и неметаллических включений в доменных чугунах 73

ОБРАБОТКА МЕТАЛЛОВ ДАВЛЕНИЕМ

Р. ФИШГОЛЬД и И. ДРЭГАН, Опытные исследования, касающиеся влияния интенсивности деформации на механические свойства некоторых марок горячекатаной тонколистовой стали 89

ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

АЛЕКСАНДРУ ДОМША, ЛИВИУ БОТА и АТИЛЛА ПАЛФАЛВИ, К изготовлению магнитных порошков, пригодных для сельскохозяйственной техники 103

ЗАМЕТКИ 115

РЕЦЕНЗИИ 117

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ

1683

TRANSFORMĂRILE „SUBALOTROPICE" ALE FIERULUI LEGATE DE UNELE PROPRIETĂȚI ALE OȚELURILOR

DE

OVIDIU BOLGIU și MARIA BOLGIU

I. INTRODUCERE

În lucrări recente [1], [2] s-a arătat că fierul prezintă, în funcție de temperatură, unele variații singulare importante ale unor proprietăți fizice — legate de starea atomilor —, care nu duc la schimbări de tip de rețea cristalină și nici la o variație frapantă a parametrilor acesteia.

Așa fiind nu se poate vorbi de varietăți alotropice distincte. Se constată, așa cum s-a arătat pentru unele fenomene de fragilitate a aliajelor fierului [3], [4], că aceste variații singulare ale stării atomilor — legate de configurația lor electronică și în ultimă analiză probabil și de nivelul de energie al nucleului — au o mare importanță sub raportul unor schimbări remarcabile ale proprietăților mecanice, pe lîngă cele de ordin fizic (dilatație, curenți endoelectrici etc.). S-a semnalat că ceea ce se întîmplă în cazul fierului nu este un fapt izolat și că se constată fenomene similare și la alte elemente. Mai mult chiar, este probabil că, asemenea schimbări au loc la toate elementele în timpul variației temperaturii lor. Existența în starea atomilor fierului și altor elemente a unor salturi de energie perceptibile în unele proprietăți fizice, fără apariție de varietăți alotropice distincte, ridică o serie de probleme.

Avînd în vedere, în cazul fierului, numărul mare de schimbări, unele mai marcate altele mai șterse (pl. I, curba *1*), se naște întrebarea, pînă unde mergem cu luarea în considerare a anomaliilor fine în dilatație și alte caracteristici fizice. Dacă ținem seamă de constatarea că dilatația corpurilor are loc, așa cum s-a stabilit recent [5] în salturi foarte fine și că aceste salturi sînt probabil asociate cu variații discontinue și ale altor caracteristici fizice, răspunsul la întrebarea pusă apare și mai dificil.

Este posibil ca la un moment dat, din anumite puncte de vedere să prezinte importanţă multe sau chiar toate salturile, dar pentru stadiul actual al cunoştinţelor sînt de luat în considerare cele mai bine marcate. Acestea corespund unor modificări fie de aspect structural, fie de compoziţie chimică, fie de proprietăţi mecanice, sau unei asocieri a mai multora dintre aceste caracteristici.

Asemenea modificări sînt legate sigur de schimbări ale forţelor de legătură dintre toţi atomii corpului sau numai dintre un anumit număr dintre ei.

Schimbările de forţe de legătură între atomi le poate corespunde schimbări de coeficient de dilataţie sau chiar salturi mai mult sau mai puţin brusce în valoarea dilataţiei.

În ambele cazuri nu este obligatoriu să existe modificări legate de parametrii reţelei, ci poate să se producă numai schimbări în *numărul de neregularităţi structurale* [1], [2], [3], [4], sau în raporturile lor.

Păstrînd acelaşi tip de reţea cristalină şi chiar aceiaşi parametri reticulari, este de aşteptat — cel puţin în anumite condiţii —, ca necesitatea unui minim de energie liberă inter- şi intracristalină, să ducă la schimbări de *habitus* cristalin aparente în structura macrografică, în cea micrografică sau chiar numai la scara domeniilor de coerenţa difracţiei razelor X. La scară micrografică se poate trece de exemplu de la o structură cu cristale izometrice la una lamelară, ambele cu reţea cubică centrală în spaţiu şi fără diferenţe de parametru.

Asemenea schimbări ale unui element chimic pot fi numite *modificări sau transformări subalotropice.*

Această denumire a fost recent utilizată pentru unele schimbări ale fierului [3], [4].

Schimbările susceptibile de a fi socotite subalotropice fiind numeroase [1], [2] este necesar să se stabilească o nomenclatură care să nu dea loc la confuzii.

O astfel de nomenclatură trebuie să permită luarea în considerare a unor domenii majore grupînd mai multe schimbări, care din punctul de vedere considerat, nu afectează sensibil ansamblul domeniului.

Adoptarea unui alt punct de vedere din care sînt privite schimbările, ar putea duce la altă grupare a lor, iar nomenclatura adoptată este necesar să facă — fără nici-o dificultate — posibilă noua grupare.

Avînd în vedere cele ce preced se propune notarea *punctelor de transformări subalotropice* cu prima literă a simbolului chimic al elementului considerat urmată ca indice de temperatură în °C la care se socoteşte că are loc transformarea — la încălzire şi la presiunea atmosferică — în cazul elementului în stare de mare puritate.

Ca exemplu pentru fier, transformarea subalotropică (p. I, curba *1*), de la 551°C s-ar nota cu f_{551}, iar cea de la punctul lui Sirovich cu f_{346}.

Se adoptă litera mică a simbolului chimic spre a se evita confuzii cu alte notaţii.

Pentru *varietăţile subalotropice* se poate propune notarea cu litera grecească, care indică *varietatea alotropică* în domeniul căreia se manifestă *subalotropia*, urmată cu indice inferior de limita inferioară de tem-

peratură la care apare subalotropia, iar ca indice superior de limita superioară de temperatură la care se admite că se menține aceeași varietate subalotropică.

Ca exemplu în cazul fierului între f_{346} și f_{551} se ia în considerare subalotropia majoră α^{551}_{346}. Dacă la un moment dat, dintr-un anumit punct de vedere, s-ar considera că este cazul să se ia în considerare un punct de transformare subalotropică intermediar, de exemplu f_{442}, vor rezulta varietățile subalotropice α^{442}_{346} și α^{551}_{442}, care în momentul de față nu se evidențiază printr-un interes deosebit.

Acest sistem de notație permite așa cum s-a arătat că este necesar, ca din numărul mare de schimbări ale unui element să se trieze și să se grupeze în subalotropii majore, acelea care se conturează prin consecințe mai importante.

Denumirea de *modificări sau transformări alotropice* trebuie să fie rezervată, așa cum este în genere admis, numai pentru cazurile în care se schimbă tipul de rețea cristalină.

Dacă s-ar constata că există și transformări, care nu implică schimbări ale forțelor de legătură dintre atomi, acestea ar putea fi numite *identimorfe*, deoarece nu influențează cu nimic relațiile interatomice.

Exemplificarea unei asemenea transformări cu schimbarea spinilor unor electroni la punctul Curie, cel puțin pentru cazul fierului, nu este valabilă, deoarece această schimbare este așa cum se va arăta, asociată și premearsă de schimbări cu caracter subalotropic.

II. TRANSFORMĂRILE SUBALOTROPICE ALE FIERULUI

Existența punctelor singulare pe curbele de dilatație, în spectrele de temperatură și în diagramele endoelectrice, arată [1], [2] prezența unor stări distincte ale atomului de fier și implicit ale ansamblului de atomi care constituie fierul în stare solidă. Toate trecerile de la o stare la alta sînt susceptibile de a determina varietăți subalotropice distincte ale fierului solid. La compuși chimici sau aliaje ale fierului pot să apară, așa cum s-a arătat [1], [2], [3], [4], transformări corespunzătoare ca domeniu de temperatură celor ale fierului pur.

În special, din punctul de vedere al tratamentelor termice și al proprietăților mecanice ale aliajelor fierului, nu toate schimbările fierului — pentru care luăm ca bază curba dilatometrică (pl. I, curba *1*) — prezintă aceeași importanță.

Așa fiind, vor fi luate în considerare, din aceste puncte de vedere grupe de schimbări, care prin caractere comune pot fi socotite că alcătuiesc domenii cu varietăți subalotropice majore.

S-a arătat [1], [2], [3], [4] că varietățile subalotropice de care ne ocupăm corespund probabil unor schimbări în numărul și raporturile *neregularităților structurale*, fără ca în genere să existe schimbări legate de parametrul rețelei cristaline. Pentru a vedea care dintre transformările subalotropice și în ce mod sînt perceptibile în variația cu temperatura, a parametrului rețelei fierului s-a trasat curba *2* din planșa I, care reprezintă

variaţia laturii cubului corespunzător volumului unui atom în reţea, în unităţi kX. S-a urmărit această mărime deoarece s-a socotit că ea redă mai fidel dilataţia liniară. S-au transpus grafic cît se poate mai exact

Tabela 1

1. Parametrul reţelei fierului în funcţie de temperatură, după Owen şi Yates [8] şi Owen şi Williams [9]

Temperatura în °C	Parametrul *a* în unităţi kX	Temperatura în °C	Parametrul *a* în unităţi kX
— 16	2,8593	98	2,8632
— 52	$2,8580_6$	147	2,8651
— 68	$2,8577_8$	208	2,8674
—112	2,8565	261	2,8697
22	2,8607	294	2,8707
36	2,8611		

2. Latura *1* a cubului cu volum corespunzător unui atom în reţeaua fierului calculată după Basinski şi colaboratorii [6] şi după Goldschmidt [7]

Temperatura în °C	Latura *1* în unităţi kX	Temperatura în °C	Latura *1* în unităţi kX
0	2,2702	753	2,2952
160	2,2745	760	2,2953
232	2,2769	770	2,2955
239,6	2,2772	787	2,2962
290	2,2787	847	2,2980
330	2,2800	859	2,2985
350	2,2810	885	2,2996
363	2,2814	902	2,3002
422	2,2836	904	2,3002
449	2,2843	916	2,3005
476	2,2855	916	2,2927
496	2,2864	923	2,2928
549	2,2877	925	2,2933
578	2,2889	950	2,2944
600	2,2897	971	2,2945
648	2,2913	1000	2,2964
690	2,2930	1074	2,3008
721	2,2940		

datele înscrise în tabela 1, pe baza determinărilor recente [6], [7]. Pentru a se putea compara cu dilataţia baghetei de fier de mare puritate (99,98 Fe, 0,009 O), cu lungime de 22 mm, reprezentarea s-a făcut la o scară care să dea la orice temperatură aceeaşi ordonată pentru dilataţia parametrului reţelei şi pentru bagheta de 22 mm, dacă dilataţiile ar fi identice, ţinînd seamă de amplificarea dilatometrică.

Din compararea curbelor *1* şi *2* din planşa I se vede că dilataţia fierului este cînd mai mare cînd mai mică decît dilataţia laturei cubului corespunzător volumului unui atom.

Anomaliile transformărilor subalotropice apare în mod evident că sînt datorate în cea mai largă măsură unor schimbări care nu afectează de loc sau afectează în mică măsură parametrul reţelei.

Cu toate că datele determinărilor de parametrii făcute de H.J. Goldschmidt [7] au fost măsurate grafic pe diagrama de volume atomice, se constată totuşi, că punctele rezultate din calcule se aliniază perfect cu cele rezultate din cifrele publicate de Z. S. Basinski, W. Hume-Rothery şi A. L. Sutton [6]. Din examenul curbei *2* planşa I rezultă că intervin schimbări şi în dilataţia reticulară. Aceste schimbări în domeniul alotropiei α a fierului constau din :

— O modificare (mărire) de coeficient de dilataţie reticulară la circa 96°C, care coincide cu o schimbare şi mai marcată a coeficientului de dilataţie globală a fierului policristalin bine vizibilă pe curba *3*, planşa I.

— O modificare (mărire) netă de coeficient de dilataţie reticulară însoţită de un salt brusc dar mic în valoarea dilataţiei reticulare între 330 şi 350°C, pe care l-am socotit pe curbă, prin analogie cu schimbarea de dilataţie globală a fierului policristalin, la 346°C.

Un salt (o micşorare) de dilataţie reticulară între 496 şi 549°C, pe care — din lipsă de date mai apropiate în raze X — l-am socotit probabil pentru fierul pur la circa 550°C ca şi în dilataţia globală.

— O schimbare în dilataţie şi coeficient de dilataţie reticulară între 753 şi 770°C, corespunzătoare schimbării dintre 754 şi 773 °C în dilataţia globală a fierului.

— O micşorare netă de coeficient de dilataţie peste 902°C şi pînă la 918°C, cînd, din datele experimentale citate [6], are loc transformarea $\alpha \rightarrow \gamma$.

Între 847 şi 902°C dilataţia reticulară apare aboslut liniară. Între 787 şi 847°C se vede că mai există schimbări probabil de coeficient de dilataţie reticulară, dar determinările în raze X nu sînt încă suficiente.

Foarte mici schimbări reticulare s-ar putea să aibă loc şi între 690 şi 753°C, dar pe baza datelor experimentale existente în literatură nu se poate preciza nimic.

Este de remarcat faptul că micşorarea dilataţiei volumului atomic, respectiv a laturii cubului de volum corespunzător unui atom, faţă de o creştere continuă liniară, începe în domeniul α. Determinările făcute în raze X, în atmosferă de hidrogen, de Z. S. Basinski, W. Hume-Rothery şi A. L. Sutton [6] pe un fier cu 99,969% Fe au indicat transformarea $\alpha \rightarrow \gamma$ la 916°C. Socotim că această temperatură este mai ridicată probabil din cauza conţinutului mai mare de oxigen şi probabil şi a atmosferei de hidrogen.

S-a arătat [1], [2], că încălzirea succesivă în aer a fierului cu 99,98% Fe şi 0,009%O îi ridică punctul de început al contracţiei corespunzătoare transformării $\alpha \rightarrow \gamma$.

În planşa I curba *3* s-a redat conform determinărilor făcute de E. A. Owen şi E. L. Yates [8] şi de E. A. Owen şi G. I. Williams [9] variaţia parametrului fierului între —128 şi +294°C. Este confirmată în totul schimbarea de coeficient de dilataţie reticulară de la circa 96°C şi este pusă în evidenţă o schimbare bine marcată între —16 şi 52°C, pe care o aproximăm pe baza schimbării rezilienţei fierului, la circa — 30°C. Datele [8] peste 294°C prezintă abateri care ne fac să le considerăm nesigure.

Sub aproximativ 350°C A. Kochanovska [10] a constatat în determinările în raze X că fierul deviază de la simetria cubică. Cu toate că acest punct de vedere a fost combătut de F. W. v. Batchelder şi R. F.

Rauchle [11] totuşi din cele ce preced se vede că între 330 şi 350°C se produce o schimbare în reţea, care poate fi asociată la un moment dat cu o deformare a ei.

În domeniul γ determinările în raze X între 916 şi 1100°C sînt destul de distanţate, totuşi se pare, din datele luate în consideraţie [6], [7] că se conturează clar schimbarea de la circa 950°C corespunzătoare punctului *b* al lui Cernov.

Contracţia liniară a reţelei la trecerea din fier α în fier γ apare (pl. I, curba *2*) de 0,3%, în timp ce contracţia globală a fierului policristalin, corespunzătoare aceluiaşi proces, apare de 0,58%, adică aproape dublă. Rezultă că în materialul policristalin zonele de neregularităţi structurale (rosturi, subrosturi, dislocaţii etc.) se contractă, în mare parte încă în fază α, la trecerea din fier α în fier γ cu mult mai mult decît zonele coerente ale reţelei. Am numit în cele ce preced dilataţia fierului măsurată dilatometric, *dilataţie globală*, înţelegînd prin aceasta că ea reprezintă suma *dilataţiei reticulare* şi a dilataţiei *neregularităţilor structurale*. Din comparaţia curbelor *1* şi *2* din planşa I se vede că în anumite intervale dilataţia globală este mai mică decît cea reticulară, iar în altele mai mare.

Aceasta arată că în anumite intervale de temperatură neregularităţile structurale se dilată mai puţin decît domeniile coerente ale reţelei iar în altele se dilată sensibil mai mult decît acestea.

Nu trebuie înţeles că neregularităţile structurale pot fi chiar mai îndesate decît însăşi domeniile coerente din reţea, deoarece toată comparaţia se face luînd ca punct de plecare temperatura de 20°C, la care gradul de îndesare al neregularităţilor structurale nu a fost determinat. Dacă se ţine seamă că densitatea reală maximă a fierului pur policristalin este de circa 7,86 g/cm^3, iar densitatea calculată a domeniilor coerente din reţea 7,9 g/cm^3 rezultă că neregularităţile structurale sînt sensibil mai puţin îndesate decît domeniile coerente ale reţelei la temperatura de 20°C.

Aşa fiind chiar în domeniile de temperatură în care dilataţia neregularităţilor structurale este mai mică decît a domeniilor coerente ale reţelei, îndesarea atomilor rămîne totuşi mai mică în zonele de neregularităţi structurale decît în domeniile coerente din reţea.

Din punctul de vedere al proprietăţilor fizice, chimice şi mecanice abaterile în plus sau în minus ale dilataţiei globale de la dilataţia reticulară este de prevăzut să fie de o deosebită importanţă.

Principial se poate socoti că:

a) Un coeficient de dilataţie al neregularităţilor structurale mai mic decît al domeniilor coerente ale reţelelei duce la o comprimare a acestora din urmă, care are drept efect o îmbunătăţire a unor caracteristici mecanice. Ţinînd seamă că atomii în soluţii interstiţiale, cum sînt cei de carbon şi azot, sînt atomi captivi în reţea, ei vor migra în acest caz mai greu din domeniile coerente ale reţelei în cele de neregularităţi structurale şi vor rămîne în soluţie. O dată cu mărirea coeficientului de dilataţie al neregularităţilor peste cel al reţelei, se va produce o relaxare, care va determina ieşirea mai uşoară a atomilor solviţi interstiţial şi gruparea lor în zonele de neregularităţi structurale, cu formare de compuşi-carburi, ni-

truri etc. Acest proces se va accentua pe măsura creşterii coeficientului global de dilataţie.

b) Coeficienţii de dilataţie reticulari aproape egali cu cei de dilataţie globală trebuie să conducă, prin uniformitatea variaţiilor de volum, tot la proprietăţi mecanice bune, cu alte cuvinte la coeziune ridicată. Deplasarea atomilor solviţi interstiţial nu mai este influenţată preferenţial de dilataţie.

c) Diferenţele mari între dilataţia reticulară şi cea globală duc în toate cazurile la micşorarea coeziunii şi deci la caracteristici mecanice scăzute.

d) Dilataţia globală mai mare decît cea reticulară duce la coeziune mai mică şi — aşa cum s-a arătat [3], [4] — la fenomene de fragilitate cu rupere pe zone de neregularităţi structurale (rosturi şi subrosturi). Migrarea atomilor solviţi interstiţial în reţea către neregularităţile structurale are loc intens cu formare de compuşi. Chiar atomii din soluţii solide de substituţie pot migra şi forma precipitări cu mici domenii coerente proprii, în zonele de neregularităţi structurale, iar în prezenţa unor elemente cu care dau compuşi (C, N) pot forma asemenea compuşi.

Toate aceste previziuni principiale se va vedea că se verifică în cazul aliajelor fierului, atîta timp cît procentul de elemente de aliere nu este aşa de mare încît să acopere caracteristicile date de fier.

Din confruntarea curbelor de dilataţie reticulară (pl. I, curba *2*) şi globală (pl. I, curba *1*) ale fierului cu proprietăţile aliajelor sale rezultă că în evoluţia sa termică se pot distinge unele varietăţi subalotropice majore, a căror legătură cu tratamentele termice, structura şi alte proprietăţi ale aliajelor sale constituie principalul obiectiv al lucrării de faţă.

În acest sens vom examina succesiv, în ordinea creşterii temperaturii, *varietăţile subalotropice ale fierului* care din punctul de vedere adoptat pot fi considerate majore.

Va fi exemplificată pentru fiecare caz, cît mai concludent posibil, corelaţia cu proprietăţile aliajelor fierului.

1. *Varietatea subalotropică* $\alpha^{93}_{-30?}$ a fierului α este, din punct de vedere dilatometric, delimitată către temperaturile joase printr-o schimbare netă de coeficient de dilataţie reticulară (pl. I, curbele *1* şi *3*) şi poate şi printr-un mic salt în această dilataţie la o temperatură cuprinsă între −52° şi −16°C, pe care o aproximăm provizoriu — aşa cum s-a mai menţionat — din lipsa unor date mai precise, la −30°C.

Limita superioară a acestei varietăţi este marcată şi în dilataţia reticulară şi în cea globală la 96°C (pl. I, curbele *1*, *2* şi *3*). O transformare subalotropică perceptibilă şi prin schimbarea coeficientului de dilataţie reticulară o vom numi în cele ce urmează *transformarea subalotropică reticulară*, iar în cazul cînd se constată că este prezent un mic salt mai mult sau mai puţin brusc în valoarea parametrului o vom numi *transformarea subalotropică reticulară parametrală*.

Transformarea subalotropică $f_{-30?}$ este deci cert reticulară. Din punctul de vedere al caracteristicilor fierului şi aliajelor sale legate de această transformare, nu putem spune cu certitudine decît, că $f_{-30?}$ coincide cu minimum de rezilienţă pentru fier şi oţelurile carbon (pl. II, curbele *3* şi *4*).

Transformarea subalotropică f_{96} este şi ea cert reticulară (pl. I, curbele *2* şi *3*). Ea corespunde cu o serie de fapte remarcabile pentru fier şi aliajele sale.

— Fierul şi oţelurile carbon prezintă un minim relativ de rezistenţă la tracţiune aproximativ la această temperatură [13], dar valoarea absolută se menţine mare (pl. II, curba *7*).

— Rezilienţa prezintă (pl. II, curbele *3* şi *4*) la această temperatură o valoare ridicată pentru fier şi un maxim pentru oţeluri [3], [4], [13]. De asemenea, reducerea de secţiune la rupere şi alungirea (pl. II, curbele *5*, *6*) sînt maxime la oţeluri carbon.

— Oţelurile călite martensitic prezintă o stabilitate mare la revenire pînă la o temperatură care în funcţie de compoziţie şi de viteza de încălzire poate să fie puţin mai mare sau mai mică decît 96°C.

Curbele dilatometrice trasate în timpul unei reveniri continui cu 2,5°C pe minut la patru oţeluri respectiv cu 0,13% C, cu 0,33%C, cu 0,70% C şi cu 0,88%C, care au fost în prealabil călite în apă, primele două după austenitizare la 950°C timp de 30 minute iar ultimele două după austenitizare 30 minute la 850°C, arată începutul (pl. III, curbele *1a*, *2a*, *3a* şi *4a*) primei etape de transformare bine marcată la revenire respectiv la temperaturile de 90, 87, 84, 98°C.

Am menţionat că este vorba de o transformare bine marcată, deoarece este cunoscut că o transformare foarte lentă are loc chiar la temperatura ambiantă [14], [15] şi se accentuează o dată cu creşterea temperaturii, un salt apreciabil avînd loc în punctul f_{96}.

Este de remarcat că la oţelul călit cu numai 0,13%C prima etapă de transformare la revenire se manifestă mai întîi la 90°C, printr-o mărire de coeficient de dilataţie al feritei ca şi la fierul de puritate ridicată, iar apoi din cauza micşorării mai accentuate a volumului, prin precipitare de carbon, din soluţie, se produce o scădere de coeficient de dilataţie începînd de la 103°C. La oţelurile cu mai mult carbon ieşirea acestuia din soluţie începînd de la punctul f_{96}, pe care carbonul îl coboară puţin, are ca efect o micşorare de coeficient de dilataţie, care depăşeşte mărirea acestui coeficient produsă de transformarea feritei. Fenomenul este cu atît mai accentuat şi se întinde pe un interval de temperatură cu atît mai mare (pl. III, curbele *1a*, *2a*, *3a* şi *4a*) cu cît conţinutul de carbon este mai ridicat.

Existenţa a două fenomene suprapuse, care se manifestă din punct de vedere dilatometric antagonist a făcut ca pentru conţinuturi mici de carbon unii cercetători [15] să considere că primul stadiu de revenire în sensul descompunerii martensitei rezultată din călire, lipseşte.

Din toate cele ce preced se deduce că varietatea subalotropică $\alpha^{96}_{-30?}$ a fierului corespunde stabilităţii martensitei obţinută prin călire şi a austenitei reziduale.

Precipitarea de carbon sau carbură ε sub temperatura punctului f_{96} nu se produce în mod sensibil [16], [17], [18], [19], [20], totuşi o precipitare foarte lentă de carbon are loc. Deplasarea punctului f_{96} în funcţie de conţinutul de carbon este mică ceea ce s-a constatat de mult timp, în ceea ce priveşte prima etapă de revenire [18], [19].

Structura martensitică obținută prin călire corespunde unui habitus cristalin al feritei, cu sau fără carbon dizolvat. Martensita cubică și fără carbon se poate obține așa cum a arătat pentru prima oară G. V. Kurdiumov [21] prin călirea fierului pur de la 1150°C. Prin călirea în mercur a unui fier cu 0,007% (C + N) s-a obținut de A. R. Entwisle [22] martensită sau martensită cu austenită. Prin călirea fierului din domeniul δ am obținut martensită într-o masă de ferită, așa cum se vede în planșa IV figura 1.

Se poate considera că structura martensitică obținută prin călire reprezintă un habitus cristalin al feritei, stabil sub temperatura punctului de transformare subalotropică f_{96}. Din cele ce preced apare clar conturată varietatea subalotropică $\alpha^{96}_{-30?}$ a fierului α și punctul său de transformare subalotropică f_{96}. Este probabil că cercetări viitoare vor scoate și mai mult în evidență rolul varietății subalotropice $\alpha^{96}_{-30?}$.

2. *Varietatea subalotropică* α^{230}_{96} a fierului este marcată către limita sa superioară printr-o anomalie în dilatația globală între 215 și 230°C. În dilatația reticulară această anomalie nu apare, deci sîntem în prezența unei subalotropii fără caracter reticular, care se manifestă numai sub raportul neregularităților structurale.

Transformarea subalotropică f_{230} a fierului corespunde la oțeluri și aliaje pure fier-carbon cu începutul celei de-a doua etape de transformare la revenire, așa cum rezultă din datele din literatură [15], [18], [19] și apare clar pe curbele de dilatație redate în planșa III curbele *1a*, *2a*, *3a* și *4a*.

În figura 5 din planșa III, redată după P. Vesudevan, L. W. Graham și H. J. Axon [23], se vede că temperatura de 230°C, adică punctul f_{230}, coincide cu o mărire sensibilă a vitezei de precipitarea carbonului în timpul călirilor izoterme bainitice. Punctul f_{230} este și limita superioară a existenței martensitei rezultată din călire [20].

În cadrul varietății subalotropice α^{230}_{96} a fierului are loc trecerea martensitei de călire în martensită la revenire care reține un maximum de aproximativ 0,27% C [24]. La aliajele fier-carbon și oțelurile cu puțin carbon (0,2—0,5%) are și în ele loc precipitarea de carbon, încît martensita de revenire conține mai puțin carbon. Este posibil ca această martensită să fie în parte cubică, fără carbon sau cu foarte puțin, și în parte patratică cu carbon mai mult, cum socotește probabil la asemenea oțeluri G. V. Kurdiumov [15] pentru martensita de călire.

Contrar părerii că prima etapă de revenire nu apare la oțelurile cu puțin carbon, din aspectul curbelor de dilatație din planșa III curbele *1a* și *2a* rezultă că, la oțelul cu 0,13%C prima etapă de revenire are loc între 90 și 119°C iar la oțelul cu 0,33%C între 87 și 115°C, la o viteză de încălzire de 3°C pe minut.

Terminarea procesului de revenire a martensitei rezultată din călire, început la punctul f_{96} al fierului oarecum deplasat de conținutul de carbon și celelalte elemente din oțel, are loc la o temperatură variabilă cu conținutul de carbon și durata de revenire. În domeniul α^{230}_{96} martensita de revenire coexistă la început cu cea de călire, din care ia naștere [15].

Procesul de descompunere la revenire al austenitei reziduale, la încălziri foarte lente, poate apare [20] la temperaturi sub 230°C, dar aşa cum rezultă clar din datele prezentate de G. V. Kurdiumov [15] în condiţii de încălzire mai rapidă, apare după această temperatură, aşa cum reiese şi din curbele de dilataţie din planşa III.

Din punctul de vedere al caracteristicilor mecanice punctul f_{230} corespunde cu un minimum de alungire şi reducere de secţiune la rupere (pl. II, curbele *5* şi *6*).

Ansamblul celor enunţate conturează, credem clar, varietatea subalotropică α_{96}^{230} a fierului α şi punctul de transformare subalotropică f_{230}.

3. *Varietatea subalotropică* α_{230}^{346} a fierului α este limitată către temperaturile ridicate de punctul de transformare subalotropică f_{346}, care este unul şi acelaşi cu *punctul lui Sirovich* [25], [26], [27]. Punctul f_{346} corespunde din punctul de vedere al dilataţiei globale începutului unei creşteri importante a coeficientului de dilataţie, iar din punct de vedere al dilataţiei reticulare unei schimbări a coeficientului de dilataţie însoţită probabil şi de un salt mic în valoarea parametrului reţelei. Ne găsim în prezenţa unei transformări subalotropice reticulară parametrală, dar trebuie semnalat că, începînd din acest punct, dilataţia neregularităţilor structurale este foarte mare în raport cu cea reticulară, fapt din care vom vedea că decurg consecinţe importante.

În domeniul subalotropiei α_{230}^{346} coeficientul de dilataţie reticular este sensibil mai mic decît cel de dilataţie globală. Aşa fiind zonele de neregularităţi structurale sînt mai relaxate decît domeniile coerente ale reţelei. Ca urmare este favorizată migrarea atomilor captivi în soluţie interstiţială către rosturi, subrosturi şi în genere neregularităţi structurale, cu formare de compuşi (carburi, nitruri etc.). În fapt, fenomenele se petrec conform prevederilor, carbonul şi azotul, încă în soluţie în martensita de revenire, migrează treptat către rosturi, subrosturi şi alte neregularităţi structurale unde formează, după caz, carbură ε şi ceva cementită, nitrură α şi γ sau carbonitură ε şi ceva cementită cu azot [20], [28].

Martensita de revenire se descompune treptat în ferită şi carburile menţionate, austenita reziduală se descompune şi ea [15] la început în martensită de revenire şi carburi iar apoi în ferită şi cementită.

Prin căliri izoterme în domeniul α_{230}^{346} şi deasupra punctului martensitic, se obţin structuri bainitice în care ferita din bainită are cu atît mai puţin carbon cu cît temperatura este mai ridicată [23], iar la punctul f_{346} conţinutul în carbon al acestei ferite tinde către zero (pl. III, fig. 5). Chiar şi sub punctul martensitic transformarea bainitică continuă să aibă loc suprapusă cu cea martensitică [23], [29] pînă spre 100°C. Peste f_{346} ferita rezultată, fie din căliri izoterme, fie din revenire, are un conţinut neînsemnat de carbon.

Este important să se remarce că în timp ce martensita de revenire păstrează în intervalul de temperatură 230—346°C, o oarecare tetragonalitate [15], [30], ferita are aceeaşi reţea şi acelaşi parametru chiar la peste 0,2% carbon ca şi fierul pur.

Acest fapt arată că ferita nu poate avea în zonele coerente ale reţelei carbon în soluţie interstiţială, deoarece acesta nu ar putea să nu provoace

schimbări în rețea. Rezultă că în ferita bainitei inferioare carbonul trebuie să fie dizolvat (captiv) în zonele de neregularități structurale nu în zonele coerente ale rețelei feritei. Structura cu domenii coerente mici favorizează acest fenomen. Acea „oarecare tetragonalitate" a martensitei de revenire nu este nici ea suficientă spre a explica imediat deasupra punctului f_{230} conținuturi de carbon în soluție pînă la 0,27%. Așa fiind considerăm că și în martensita de revenire o mare parte din carbonul dizolvat este tot în zonele necoerente ale neregularităților structurale. Acest carbon nu este precipitat ci dizolvat atomic în celulele mai largi și neregulate ale domeniilor de neregularități, în care pe măsura creșterii temperaturii se precipită mai întîi sub formă de pelicule fine [28] cu o structură nedeterminabilă în raze X și cu o compoziție chimică necunoscută, apoi sub formă de plăcuțe de carbură ε și în cele din urmă sub formă de cementită.

Între martensita de revenire și ferita bainitei inferioare există o mare asemănare [18], [19], totuși din cauza „biografiilor" lor diferite o parte din carbonul dizolvat interstițial în rețeaua de martensită continuă să rămînă și în timpul revenirii în domeniul subalotropiei α_{230}^{346} dizolvat tot în zonele coerente ale rețelei, dar o parte trece în soluție în domeniile de neregularități structurale ca și în ferita bainitei inferioare. La bainita inferioară carbonul trece în soluție în neregularitățile structurale ale feritei chiar în timpul descompunerii austenitei prin călire izotermă.

Caracterul punctului f_{346} ca limită netă între domeniul bainitei inferioare și cel al bainitei superioare a fost concludent stabilit [23], [30] pe diferite căi. S-a arătat între altele că prin călire izotermă în timpul transformării bainitice superioare are loc o mărire de volum, care este sensibil mai mică decît cea care are loc în timpul transformării bainitice inferioare [23].

Recent Tr. Dumitrescu, C. Ionescu și M. Solacolu-Nicolaid [31] au confirmat și precizat această constatare arătînd că, creșterea de volum în timpul transformării bainitice inferioare este de 1,5 pînă la 2,3 ori mai mare decît cea din timpul transformării bainitice superioare, pentru oțeluri cu 0,55 pînă la 0,93%C.

Se naște întrebarea cum poate fi justificată pe de o parte mărirea de volum în timpul transformărilor bainitice și pe de altă parte cum se justifică diferența bruscă între cele două măriri de volum dedesubtul și deasupra temperaturii punctului f_{346}?

Vom încerca să răspundem acestor întrebări.

Din examenul curbei 4 din planșa III — care se referă la un oțel cu carbon (0,88%C) în limitele cercetate de Tr. Dumitrescu și colaboratori [31] se vede că volumul global al oțelului în domeniul γ este în toate cazurile mult mai mare decît al oțelului recopt și încălzit în domeniul de temperatură în care au loc transformările bainitice.

Rezultă că transformarea austenită-ferită în timpul călirii izoterme, atît în domeniul bainitei superioare cît și al celei inferioare, ar trebui să ducă la o micșorare de volum, nu la o mărire de volum, așa cum se constată de fapt.

Precipitarea cementitei în domeniul bainitei superioare nu poate nici ea justifica mărirea de volum, deoarece și în oțelul recopt cementita

este total precipitată şi totuşi volumul oţelului recopt este mai mic decît cel pe care îl avem în domeniul γ. Aşa fiind mărirea de volum în timpul călirii izoterme peste temperatura punctului f_{346}, nu este datorită nici formării feritei, nici precipitării cementitei, ci altor cauze. Aceste cauze nu pot fi căutate decît în schimbările de habitus cristalin şi în numărul şi starea neregularităţilor structurale. În planşa IV figurile 2 şi 3 se vede structura fierului recopt în vid, apoi reîncălzit tot în vid în domeniul bainitei superioare la 420°C şi răcit brusc în apă cu ghiaţă.

Se constată că în grăunţii de ferită ai fierului recopt a apărut o structură fină asemănătoare celei a bainitei superioare. Noua ferită formată nu prezintă, — aşa cum s-a menţionat şi pentru ferita bainitică din oţeluri — deosebiri de parametru reticular, dar are domenii de coerenţă reticulară mult mai mici şi habitus cristalin diferit de al feritei recoapte.

Este evident că neregularităţile structurale, cel puţin rosturile, sînt mai numeroase şi probabil deosebite structural, iar volumul lor, probabil mai mare, este cel care provoacă creşterea însemnată de volum în timpul transformării bainitice superioare la călire izotermă.

Pentru mărirea de volum mult mai mare în timpul transformării bainitice inferioare explicaţia trebuie căutată în existenţa unui habitus cristalin diferit al feritei sub punctul de transformare subalotropică f_{346}, habitus datorit unei stări energetice diferite a atomilor de fier [1], [2].

Habitusul de care este vorba, legat de starea atomilor de fier, determină solubilitatea unei cantităţi de carbon în neregularităţile structurale, variind cu temperatura (pl. II, curba *5*) de la circa 0% la circa 0,3%. Acest fapt duce la o mărire suplimentară de volum.

Tot starea atomului de fier determină precipitarea, sub punctul f_{346}, de carbură ε [31], al cărui volum specific este mai mare [23] decît al cementitei, ceea ce contribuie la mărirea de volum în timpul transformării bainitice inferioare. Ansamblul celor menţionate lămureşte credem problema creşterilor de volum, care au loc în timpul transformărilor bainitice şi în acelaşi timp scoate în evidenţă importanţa transformărilor subalotropice.

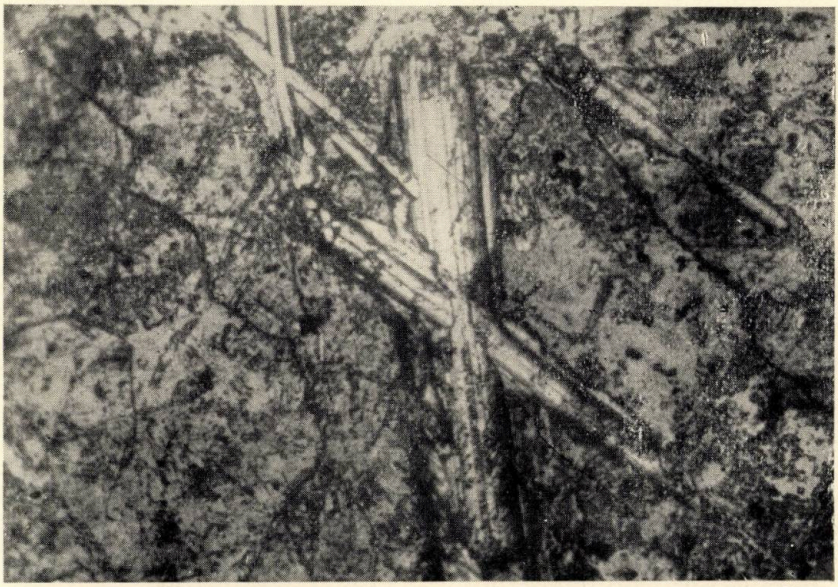
Din punctul de vedere al proprietăţilor mecanice domeniul varietăţii subalotropice α_{230}^{346} a fierului corespunde unui maxim al alungirii şi al reducerii de secţiune la rupere (pl. II, curbele *5* şi *6*) pentru oţelurile carbon şi unui maxim de rezilienţă pentru fier (pl. II, curba *3*).

În lucrări anterioare [1], [2] s-a arătat că schimbărilor subalotropice ale fierului le corespund schimbări similare ale oxizilor fierului aproape riguros la aceleaşi temperaturi.

În figura A, redată după H. Haraldsen [33], se vede că punctele de transformare subalotropică constatate la fier se regăsesc în transformările pirotinei coborîte cu circa 20°C.

Este de remarcat că punctului f_{230} care are la fier un caracter nereticular îi corespunde la pirotină tot o transformare nereticulară sensibilă în susceptibilitatea magnetică. Atomul de fier este şi în acest caz cel care determină transformările.

4. *Varietatea subalotropică* α_{346}^{551} cuprinde un interval în care diferenţa între „dilataţia globală" şi cea „reticulară" este mare. În conse-



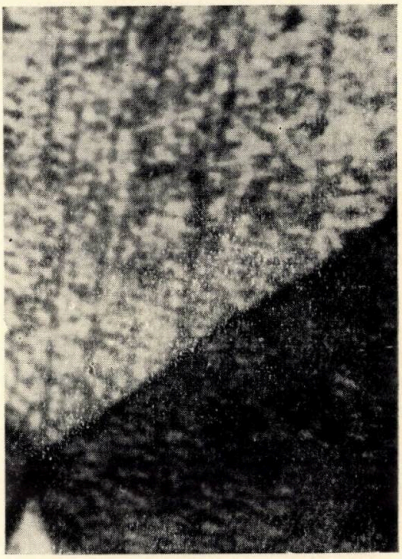


Fig. 1. — Martensită în ferită, obținută prin călirea fierului în apă cu gheață de la 1500°C. Mărire 500 ori.

Fig. 2. — Structura feritei obținută prin răcirea în apă cu gheață a unui fier încălzit în vid timp de 30 minute la 420°C, după ce fierul fusese în prealabil recopt în vid la 1000°C. Mărire 500 ori.

Fig. 3. — Detaliu aceleiași structuri. Mărirea fotografică de 7 ori, adică în total 3500 ori.

cință, domeniile neregularităților structurale sînt mult mai relaxate decît rețeaua și permit precipitarea în ele de cementită și nitruri. Acest domeniu

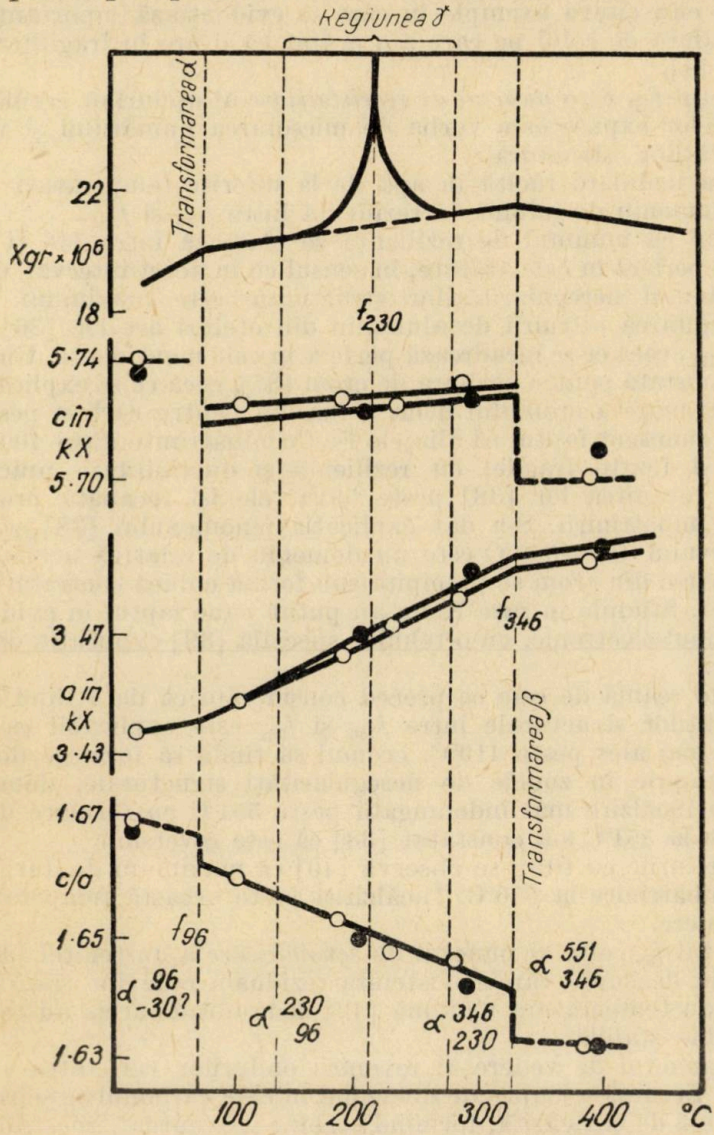


Fig. A. — Susceptibilitatea și constantele rețelei aliajelor Fe — S (de tip pirotină) conținînd 52,16% atomi S (○) și 52,38% atomi S (●) în funcție de temperatură (după H. Haraldsen [33]).

este așa cum s-a arătat în detaliu în lucrări anterioare [3], [4], sediul schimbărilor care provoacă fragilitatea de revenire. Pentru călire izotermă este domeniul bainitei superioare.

Punctul de transformare subalotropică f_{551} determină o serie de proprietăţi ale aliajelor fierului.

Vom cita cîteva exemple în care se evidenţiază importanţa acestui punct, în afară de rolul pe care am arătat că îl are în fragilitatea oţelurilor [3], [4].

Punctul f_{551} este *punctul de recristalizare* al oţelurilor ecruisate [34]. Conform celor expuse este vorba de micşorarea numărului şi volumului neregularităţilor structurale.

Fonta nodulară răcită în apă de la diferite temperaturi [35] prezintă un domeniu de minim de rezilienţă între f_{346} şi f_{551}.

Faptul că minimul de rezilienţă se plasează între 346 şi 551°C se încadrează perfect în cele arătate, în sensul că în acest interval de temperatură volumul neregularităţilor structurale este maximum.

Precipitarea nitruirii de aluminiu din oţeluri are loc [36] la încălziri peste f_{551}, ceea ce se încadrează perfect în cele menţionate. Un fenomen invers se constată pentru carbura de crom [37], ceea ce se explică prin afinitatea mai mare a cromului decît a fierului pentru carbon peste 551°C.

Este cunoscut faptul că aliajele Fe-Cr îmbătrînite între 400 şi 500°C sînt dure şi foarte fragile, cu rezilienţă şi ductibilitate practic nule.

Prin revenirea lor [38] peste 551°C ele îşi recapătă proprietăţile anterioare îmbătrînirii. S-a dat explicaţia fenomenului [38] considerînd că în intervalul 400—500°C este un domeniu de relativă nemiscibilitate, în care o parte din crom se precipită sub formă cubică centrată în spaţiu, cu ceva fier. Studiile în raze X nu au putut pune faptul în evidenţă, dar la microscopul electronic, cu o tehnică specială [39] explicaţia dată a fost confirmată.

Ţinînd seamă de cele ce preced considerăm că dată fiind relaxarea neregularităţilor structurale între f_{346} şi f_{551} este explicabil ca în acest interval şi mai ales peste 419°C, cromul să tindă să formeze domenii de coerenţă proprie în zonele de neregularităţi structurale, domenii care dispar prin încălzire mai îndelungată peste 551°C cu formare de fază σ. Procesul de la 551°C s-a constatat [38] că este reversibil.

La oţelurile cu titan se observă [40] că maximum de durificare are loc prin îmbătrînire la 550°C. Încălzirea peste această temperatură produce înmuiere.

Punctul f_{551} este şi punctul de *sensibilizare* a austenitei [41], adică temperatura deasupra căreia austenita reziduală redevine transformabilă la răcire, sau temperatura maximă [42] dedesubtul căreia austenita reziduală rămîne stabilă.

Din punctul de vedere al revenirii oţelurilor varietatea subalotropică α_{346}^{551} a fierului α cuprinde domeniul în care carbonul se separă exclusiv sub formă de cementită, formînd sorbită şi eventual troostită de revenire. Micşorarea de volum care are loc la sfîrşitul revenirii din domeniul varietăţii α_{230}^{346} este pînă la de două ori mai mare decît micşorarea de volum care se mai produce în plus prin revenire în domeniul varietăţii α_{346}^{551}, aceasta cel puţin pentru oţelurile cu peste 0,7% C (pl. III, curbele *3* şi *3a*, *4* şi *4a*). Micşorările de volum sînt raportate la volumul la aceeaşi temperatură al oţelului recopt.

Pentru oțelul cu 0,33% C micșorarea de volum în domeninl α_{230}^{346} față de cea în domeniul α_{346}^{551} este de aproape patru ori mai accentuată (pl. III, curbele *2* și *2a*).

Pentru oțelul cu 0,13%C micșorarea de volum devine foarte mică (pl. III, curbele *1* și *1a*) și se petrece în totalitate în domeniul α_{230}^{346}.

Se pare că fenomenele de revenire duc la structuri similare celor din timpul călirii izoterme, așa încît este justificată compararea martensitei de revenire cu bainita inferioară și a sorbitei cu bainita superioară.

Date fiind însă „biografiile" diferite ale constituenților de revenire față de cei de călire nu poate fi vorba de identitate.

În cazul martensitei de revenire și al bainitei inferioare o diferență esențială apare în modul de dizolvare al carbonului, care în martensită este în rețea iar în ferita bainitei în neregularitățile structurale.

Fenomenele care se petrec la încălzirea oțelurilor călite nu sînt în general reversibile.

G. Sirovich a arătat însă [26] că, pentru anumite domenii există o oarecare reversibilitate. Relatăm experiențele sale în acest scop. Un oțel cu 1,09%C ; 0,026% P ; 0,021%S ; 0,20% Mn și 0,13%Si a fost călit de la 1000°C în apă la 15°C obținînd o structură de martensită cu austenită reziduală. După revenire 40 ore la 200°C a obținut o martensită de revenire bine dezvoltată. Prin o nouă revenire de 13 ore la 250°C și de o oră la 300°C lamele de martensită se micșorează și se strîmbă.

O probă călită în paralel, identic și revenită numai o oră la 300°C, are aceeași structură cu precedenta. Această nouă probă revenită succesiv 85 ore la 250°C, 351 ore la 200°C, 369 ore la 150°C și 351 ore la 100°C, recapătă o structură cu lame bine dezvoltate de martensită ca și proba revenită numai 40 ore la 200°C.

Experiența este repetată de G. Sirovich pe o probă revenită o oră la 400°C și adusă la o structură sorbitică fină. După revenire 726 ore la 300°C și 243 ore la 250° această probă recapătă o structură clară de martensită de revenire.

Plecînd de la o structură cu ferită și perlită, obținută prin recoacere timp de o jumătate de oră la 850°, a unui oțel hipoeutectoid cu 0,53% C, G. Sirovich nu mai obține, chiar după o menținere timp de 3501 ore la 300°C, decît tot o structură ferito-perlitică.

Experiențele relatate credem că sînt concludente pentru a arăta că exista o oarecare reversibilitate și că martensita de revenire este o varietate de fier α, cu carbon dizolvat reticular, specifică domeniilor α_{96}^{230} și α_{230}^{346}. Apare, de asemenea, dovedit că atît carbura ε cît și cementita în cristale fine, mergînd chiar pînă la starea sorbitică, pot fi redizolvate în ferită la temperaturi sub 346°C cu formare de martensită de revenire. Cementita în cristale mari ca cele din perlită nu mai poate fi dizolvată în ferită la temperaturi sub 346°C și evident nici în intervalul 346—551°C în care carbonul nu mai este solubil în ferită.

5. *Varietatea subalotropică* α_{551}^{648} a feritei este caracterizată printr-un coeficient de dilatație globală mult mai mic decît cel de dilatație reticulară. Dilatația globală, și în consecință dilatația neregularităților structurale rămîne încă sensibil mai mare decît cea reticulară.

La temperatura de 648°C se ajunge la acelaşi raport între densitatea reţelei şi cea a neregularităţilor structurale ca şi cel de la 20°C.

În intervalul 648—658°C coeficientul global de dilataţie este acelaşi cu cel reticular.

Scăderea coeficientului de dilataţie globală peste 551°C ar trebui să

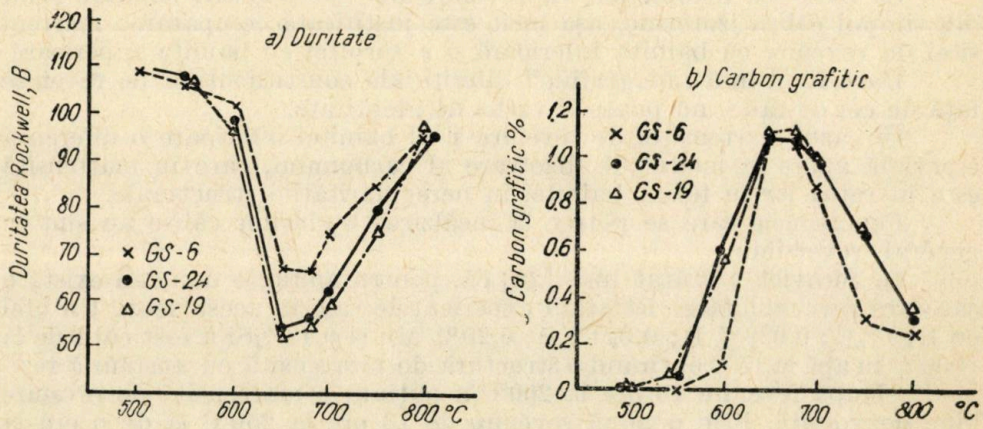


Fig. B. — Curba *a*. Duritatea Rocwell „B" a unor oţeluri revenite timp de 24 ore la diferite temperaturi, după călire de la 870°C. Din literatură [43].

Oţelurile sînt :

GS — 6 cu 1,05% C ; 0,28% Si ; 0,41% Mn ; 0,010% P ; 0,012% S ; 0,01% Cr ; 0,026% Al ; 0,0076% N.

GS — 24 cu 1,08% C ; 0,28% Si ; 0,42% Mn ; 0,008% P ; 0,010% S ; 0,036% Al ; 0,0069% N.

GS — 19 cu 1,11% C ; 0,30% Si ; 0,41% Mn ; 0,014% P ; 0,013% S ; 0,069% Al ; 0,0076% N.

Curba *b*. Carbonul grafitic al aceloraşi oţeluri, tratate în acelaşi mod.

corespundă [1], [2], cu o mărire de valenţă metalică medie a fierului, sau ceea ce este echivalent cu o micşorare a aptitudinii sale de a forma compuşi cu legături ionice. Această prevedere se verifică, deoarece la 551°C începe disocierea cementitei cu formare de carbon grafitic în oţelurile hipereutectoide [43], iar între 648 şi 658°C această descompunere atinge maximum (fig. B) simultan cu un minim de duritate a oţelului.

Peste 550°C magnetita în prezenţa fierului metalic devine instabilă şi trece în wüstită cu valenţă ionică a fierului — conform prevederilor — mai mică.

Dilataţia neregularităţilor structurale mai mare decît a reţelei face principial imposibilă menţinerea carbonului în soluţie în reţea în domeniul acestei subalotropii, care sub acest raport este de prevăzut — şi nu există date contrarii — să se comporte ca şi subalotropia α_{346}^{551}, adică ferita să nu aibă carbon dizolvat.

Tot dilataţia globală mai mare decît cea reticulară este cauza unor caracteristici mecanice slabe în domeniul subalotropiei α_{551}^{648} ca şi în domeniul subalotropiei α_{346}^{551}.

În ceea ce priveşte un habitus cristalin caracteristic al feritei α_{551}^{648} nu se poate afirma că el ar exista. În oţelurile aliate conţinînd molibden,

în cazul formării proeutectoid a feritei sub 675°C, prin călire izotermă, după A. Hultgren şi colaboratori [44], această ferită are un aspect „ridat" şi cu contururi adesea foarte neregulate la contact cu austenita. După aceiaşi autori, ferita formată probainitic sub 675°C are un aspect foarte plat, iar în *eutectoidele superioare* ale acelorași oțeluri are tot aspect „ridat".

Intervenţia elementelor de aliere, mai ales a celor care dau soluţii solide de substituţie, asociată cu deplasarea punctelor A_1 şi A_3, complică problema şi îi imprimă elemente specifice fiecărui element de aliere în parte, pe care ne propunem să le examinăm într-o lucrare ulterioară.

6. *Varietatea subalotropică* α_{648}^{719} a fierului α nu este prin nimic marcată în dilataţia reticulară. Ea cuprinde un domeniu în care coeficientul de dilataţie globală (pl. I) se suprapune la început (648—658°C) cu cel de dilataţie reticulară iar apoi este mai mic. Dilataţia neregularităţilor structurale apare mai mică decît cea reticulară şi în consecinţă apare posibilitatea de menţinere a carbonului în soluţie în reţeaua feritei. Aceasta se verifică exact deoarece sub A_{c1} ferita, obţinută în oţeluri hipoeutectoide conţinînd Mo, Cr, Ni, prin călire izotermă, este capabilă să precipite carburi după menţinere continuă la aceeaşi temperatură [44].

Deasupra punctului f_{648} viteza de descompunere a cementitei în oţelurile hipereutectoide (fig. B) scade continuu.

Punctul f_{719} nu se desenează prea marcat pe curba de dilataţie globală, dar corespunde zonei de început a unei scăderi rapide a curentului *endoelectric* [1], [2], [45].

Faptul că temperatura acestui punct corespunde eutectoidului în diagrama fier-cementită este interesant, dar credem că nu este esenţial, deoarece atît punctul A_{c1} cît şi punctul A_{c3} sînt două puncte de acomodare geometrică a atomilor din punctul de vedere al aşezării lor reticulare şi pot varia chiar la acelaşi oţel şi la aceeaşi viteză de încălzire în funcţie de „biografia" oţelului. Curbele din planşa III evidenţiază aceste variaţii între oţelurile recoapte şi cele călite. Se vede că starea călită favorizează producerea aranjamentului reticular corespunzător varietăţii alotropice γ a fierului, cu atît mai devreme cu cît conţinutul de carbon este mai mare, adică cu cît efectul călirii este mai marcat. Aceasta în afară de variaţia punctului A_{c3} în funcţie de conţinutul de carbon.

Punctele de transformare alotropică se deplasează pe intervale mari de temperatură în funcţie de atomii prezenţi în aliaj, iar temperaturile lor sînt determinate de posibilităţile de acomodare geometrică a atomilor în zonele de coerenţă reticulară ale aliajului.

Punctele de transformare subalotropică nu implică aranjamente reticulare noi, sînt situate în cadrul unei anumite alotropii şi depind de starea atomilor elementului principal, aşa încît variaţia temperaturii lor este relativ mică atît în funcţie de atomii străini, cît şi de biografia materialului.

7. *Varietatea subalotropică* α_{719}^{910} cuprinde zona de trecere a fierului α în fier γ, incluzînd între 753 şi 799°C domeniul de transformare magnetică.

Pe curbele de dilataţie din planşa I nu se vede unitatea acestui domeniu, care apare însă clar în diagramele endoelectrice ale fierului [1], [2], din care rezultă că în acest interval are loc micşorarea numărului de

electroni liberi ai fierului de la cel maxim pentru alotropia α la cel corespunzător apariţiei alotropiei γ, care reprezintă un minim. Transformarea $\alpha \rightarrow \gamma$ a fierului implică trecerea unora dintre electronii liberi în domeniul alotropiei α în electroni de legătură metalică în domeniul alotropiei γ.

Fierul α_{719}^{910} poate dizolva carbon şi sub acest raport i se aplică observaţiile făcute cu privire la varietatea precedentă.

În cazul oţelurilor carbon dizolvarea cementitei şi eventual a carbonului grafitic din oţeluri hipereutectoide are loc treptat în acest domeniu, iar transformarea totală $\alpha \rightarrow \gamma$ are loc, de la caz la caz, la o temperatură la care se poate realiza, în condiţiile de compoziţie, „biografie" şi viteză de încălzire, acomodarea geometrică corespunzătoare reţelei alotropiei γ.

Între 754 şi 799°C se constată pe curba de dilataţie globală (pl. I, fig. 1) o micşorare a dilataţiei fierului α, căreia îi corespunde, între 753 şi 787°C, o micşorare similară în dilataţia reticulară.

Domeniul acestei schimbări de dilataţie corespunde cu cel de micşorare şi dispariţie a feromagnetismului feritei. Fenomenul se încadrează în tendinţa generală de micşorare de dilataţie a fierului, atît din punct de vedere global cît şi reticular, înainte de transformarea alotropică $\alpha \rightarrow \gamma$.

Din punct de vedere *endoelectric* [1], [2] transformarea magnetică se încadrează în procesul mai amplu de micşorare a numărului de electroni liberi, în tot domeniul α_{719}^{910}, premergător apariţiei varietăţii alotropice γ a fierului.

Subdivizarea subalotropiei α_{719}^{910} pe baza transformării magnetice în subalotropia α_{719}^{753} magnetică şi subalotropia α_{753}^{910} nemagnetică este justificată dacă luăm în considerare proprietăţile magnetice şi dilataţia, dar nu pare legată şi de alte caracteristici ale oţelurilor sau altor aliaje ale fierului. Aşa fiind considerăm ca subalotropie majoră tot domeniul α_{719}^{910} individualizat net mai ales din punct de vedere endoelectric şi în care se încadrează punctele A_{c1} şi A_{c3} la aliajele fier-carbon.

8. *Varietatea subalotropică* γ_{910}^{948} *a fierului* γ este individualizată de o micşorare de coeficient de dilataţie globală peste 948°C şi de micşorarea, pe un mic interval de temperatură, a dilataţiei reticulare peste 950°C.

Punctul f_{948} corespunde cu cel cunoscut la oţeluri sub numele de punctul *b* al lui Cernov în domeniul căruia austenitizarea oţelurilor duce la un grăunte austenitic fin [46] şi ca o consecinţă şi la grăunţi fini de ferită.

Sub acest raport este interesant de semnalat că pentru oţelurile carbon hipoeutectoide, s-a constatat [47], [48], [49] că mărimea grăuntelui de ferită obţinut prin încălzire la diferite temperaturi şi apoi răcire cu 2,5°C pe minut, prezintă minime şi maxime la temperaturi bine definite.

Printre temperaturile cu mărime de grăunte minimă sînt cele de 950 şi 1050°C, iar pentru mărime de grăunte maximă cele de circa 900, 1000 şi 1100°C.

Se vede că se regăseşte şi temperatura punctului *b* al lui Cernov, ca un punct cu grăunte minim.

★

Ce se întîmplă din punct de vedere al transformărilor subalotropice ale fierului peste temperatura de 950°C rămîne o problemă de rezolvat.

În cele ce preced s-a luat în considerare dilatația globală a fierului policristalin de mare puritate (99,98% Fe; 0,009% O).

Dilatația globală a unui monocristal de fier pur este probabil că s-ar apropia mai mult de cea reticulară. Ea ar fi totuși diferită din cauza neregularităților structurale, care continuă să existe ca o necesitate de acomodare geometrică pentru unii atomi cu o configurație electronică probabil diferită de a celor din zonele perfect coerente ale rețelei. Este de presupus că în cazul „firelor de mustață" rolul neregularităților structurale interne îl joacă suprafața exterioară a firului, care permite toate acomodările necesare.

Cauza intimă a existenței unor atomi cu configurație electronică oarecum diferită de a celor din zonele perfect coerente ale rețelei nu este cunoscută.

Avînd în vedere că proprietățile chimice ale izotopilor unui element pot prezenta mici deosebiri de la un izotop la altul, rezultă că configurația electronilor de valență este influențată de nucleul diferit. Legătura metalică fiind și ea dependentă de electronii de valență, credem că se poate face ipoteza că existența izotopilor stabili în diferite proporții caracteristice unui anumit element, determină la fiecare temperatură și pe baza unei anumite „biografii", un anumit ansamblu de neregularități structurale. Acest ansamblu este consecința acomodărilor geometrice impuse de configurațiile electronice oarecum diferite și care pot suferi schimbări mai importante la anumite temperaturi corespunzătoare punctelor de transformare.

Se naște însă întrebarea, care ar fi explicația comportării similare și a elementelor alcătuite dintr-un singur izotop stabil, cum sînt de exemplu aluminiul și cobaltul?

Pentru asemenea elemente se poate face ipoteza că neregularitățile structurale, în echilibru la o anumită temperatură, ar fi determinate de orientări de spini diferite.

INSTITUTUL POLITEHNIC
BUCUREȘTI

CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE
AL ACADEMIEI R.P.R.

Primită la redacție la data de 7 decembrie 1961

„СУБАЛЛОТРОПНЫЕ" ПРЕВРАЩЕНИЯ ЖЕЛЕЗА, СВЯЗАННЫЕ С НЕКОТОРЫМИ СВОЙСТВАМИ СТАЛЕЙ

РЕЗЮМЕ

Авторы указывают, что в термической эволюции железа могут распознаваться, в рамках одной и той же аллотропной формы, отдельные разновидности этого металла, разделенные определенными точками превращения. Эти разновидности железа получили название „субаллотропных разновидностей". Было предложено обозначение их

буквой аллотропной формы с следующими за ней температурными пределами, при которых существует данная разновидность — чистого железа — в качестве показателей, причем нижний показатель обозначает самую низкую температуру, а верхний — самую высокую. Например, α_{346}^{551} представляет собой субаллотропную разновидность α железа, существующую между температурами 346° и 551°C. Субаллотропные разновидности разделены точками субаллотропного превращения; эти последние предложено обозначать буквой f с нижним показателем температуры (в градусах Цельсия), при которой имеет место превращение чистого железа (например, f_{551} для превращения, начиная от 551°C).

Субаллотропные превращения протекают без изменений решетчатой структуры.

Некоторые из них сопровождаются изменением коэффициента линейного расширения, а иногда, возможно, и небольшим скачком значения параметра решетки, с сохранением типа решетки. Констатируется, что расширение железа, измеренное дилатометрическим путем и называемое „глобальным расширением" является суммой расширения областей когерентности решетчатой структуры и областей структурных неправильностей (швы, субшвы, дислокации, вакантные атомные позиции).

Расширение кристаллографической решетки железа именуется „решетчатым расширением". Для сравнения с глобальным расширением вычисляется сторона куба с объемом, равным объему, соответствующему атому решетки. Из сравнения глобального расширения с решетчатым расширением явствует, что в области субаллотропных разновидностей коэффициент глобального расширения меньше, нежели коэффициент решетчатого расширения. В этих областях элементы, находящиеся в твердом растворе внедрения с трудом мигрируют к структурным неправильностям и стремятся остаться в растворе.

В области других субаллотропных разновидностей коэффициент глобального расширения превышает коэффициент решетчатого расширения и, следовательно, существует тенденция атомов решетки, находящихся в растворе, мигрировать к структурным неправильностям, которые представляются релаксированными и в которых они могут образовывать соединения.

Констатируется далее, что в области некоторых субаллотропий железо может иметь характерные кристаллические габитусы, которые могут получаться посредством определенной термической обработки. Дается пример мартенсита, полученного и другими исследователями закалкой в области γ, мертенсита, полученного авторами (табл. IV, рис. 1) путем закалки в области δ, начиная от 1 500°C, а также пример структуры, аналогичной ферриту из верхнего бейнита (табл. IV, рис. 2), полученной авторами путем охлаждения железа в ледяной воде от 420°C. Выявляется связь между результатами термической обработки при закалке и отпуске и субаллотропными превращениями железа.

Изменением величины областей решетчатой когерентности и — параллельно — числа и состояния структурных неправильностей объясняются значительные объемные изменения, происходящие во время бейнитовых превращений. Состояние атомов железа определяет превращения даже у соединений этого металла, как это указывается на примере пиротина.

Высказывается гипотеза, что существование нескольких устойчивых изотопов какого-либо элемента, а также существование атомов с разницей в спинах, могут обуславливать структурные неправильности при определенной температуре.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

ТАБЛИЦА I

Кривая 1. — Расширение железа высокой чистоты (99,98 %; 0,009 % O), измеренное дилатометрическим путем (глобальное расширение).

Кривая 2. — Температурное изменение стороны куба с объемом, соответствующим атому решетки α железа и γ железа (решетчатое расширение), рассчитанное на основе литературных данных: о по [6]; о по [7].

Кривая 3. — Изменение параметра решетки α железа в зависимости от температуры. По данным литературы [8], [9].

ТАБЛИЦА II

Кривая 1. — Глобальное расширение железа высокой чистоты (99,98 % Fe; 0,009 % O).

Кривая 2. — Решетчатое расширение железа (сторона куба с объемом, соответствующим атому решетки в зависимости от температуры).

Кривая 3. — Ударная вязкость железа Армко в зависимости от температуры (по С. Эпштейну, см. [3] и [44]).

Кривая 4. — Ударная вязкость малоуглеродистой мартеновской стали в зависимости от температуры (по С. Эпштейну, см. [3] и [4].

Кривая 5. — Изменение уменьшения разрывного сечения в зависимости от температуры во время испытания на растяжение рельсовой стали.

Кривая 6. — Изменение удлинения рельсовой стали в условиях, указанных для кривой 5.

Кривая 7. — Изменение прочности на разрыв рельсовой стали в условиях, указанных для кривой 5. Кривые 5, 6 и 7 по Г.В. Глинку, см. [3] и [4].

Кривая 8. — Изменение переходной температуры с температурой отпуска для стали с 0,25 %; 1,38 % Cr; 0,30 % Mn и 0,044 % P, закаленной, отпущенной в течение часа при 650°C, охлажденной в воде и отпущенной затем для приобретения хрупкости при различных температурах, так, чтобы получить максимальную температуру перехода для каждого отпуска. По Б. Е. Гопкинсу, см. [3] и [4].

ТАБЛИЦА III

Кривая 1. — Расширение отожженной стали, содержащей 0,13 % C; 0,29 % Mn; 0,08 % Si; 0,03 % S и 0,019 % P.

Кривая 1а. — Расширение той же стали после закалки в ледяной воде от 950°C.

Кривая 2. — Расширение отожженной стали, содержащей 0,33 %C; 0,47 % Mn; 0,21 % Si; 0,041 % S; 0,019 % P и 0,10 % Cu.

Кривая 2а. — Расширение той же стали после закалки в ледяной воде от 950°C.

Кривая 3. — Расширение отожженной стали, содержащей 0,70 %C; 0,31 %Mn; 0,22 % Si; 0,05 % Cr; 0,02 % Ni; 0,012 % S; 0,015 %P и 0,13 % C.

Кривая 3а. — Расщирение той же стали после закалки в ледяной воде от 850°C.

Кривая 4. — Расширение отожженной стали, содержащей 0,88 % C; 0,25 % Mn; 0,23 % Si; 0,03 % Cr; 0,01 % Ni; 0,013 % S; 0,010 % P и 0,13 % Cu.

Кривая 4а. — Расширение той же стали после закалки в ледяной воде от 850°C.

Кривая 5. — Процент углерода в феррите бейнитов, полученных изотермической закалкой при различных температурах в пределах 200 и 400°C. По литературным данным [23].

ТАБЛИЦА IV

Рис. 1. — Мартенсит в феррите, полученном закалкой железа в ледяной воде от 1 500°C. Увеличение в 500 раз.

Рис. 2. — Структура феррита, полученного охлаждением в ледяной воде железа, нагретого в вакууме в продолжение 30 минут при 420°C после предварительного его отжига в вакууме при 1 000°C. Увеличение в 1 000 раз.

Рис. 3. — Деталь той же структуры. Фотографическое увеличение в 7 раз, т.е. всего в 3 500 раз.

Рис. A. — Восприимчивость и константы решетки сплавов Fe — S (типа пиротина), содержащего 52,16 % атомов S (○) и 52,38 % атомов S (●) в зависимости от температуры. По Г. Гаральдсену [33].

Рис. B.

Кривая а. — Твердость по Роквелю „B" сталей, отпущенных в продолжении 24 часов при различных температурах после предварительной закалки от 870°C. По литературным данным [43].

Эти стали следующие:

GS-6 с 1,05 % C; 0,28 % Si; 0,41 % Mn; 0,010 % P; 0,012 % S; 0,01 % Cr; 0,026 % Al; 0,0076 % N.

GS-24 с 1,08 % C; 0,28 % Si; 0,42 %Mn; 0,008 % P; 0,010 % S; 0,036 % Al; 0,0069 % N.

GS-19 с 1,11 % C; 0,030 % Si; 0,41 % Mn; 0,014 % P; 0,013 % S; 0,069 % Al; 0,0076 % N.

Кривая б. — Графитовый углерод тех же сталей, обработанных тем же способом.

TRANSFORMATIONS « SOUS-ALLOTROPIQUES » DU FER RATTACHÉES À CERTAINES PROPRIÉTÉS DES ACIERS

RÉSUMÉ

Les auteurs montrent que dans l'évolution thermique du fer on peut identifier, dans le cadre de la même forme allotropique, des variétés distinctes de ce métal, séparées par des points de transformation bien définis. Ils ont dénommé ces variétés du fer « variétés sous-allotropiques » et proposé de les noter par la lettre de la forme allotropique suivie des limites de température entre lesquelles existe cette variété — de fer pur — comme indices, la température la moins élevée étant l'indice inférieur et la plus élevée l'indice supérieur. Par exemple, α_{346}^{551} est la variété sous-allotropique de fer α existant entre les températures de 346 et 551°C. Les variétés sous-allotropiques sont séparées par des points de transformation sous-allotropique, que les auteurs proposent de noter par la lettre *f* ayant

comme indice inférieur la température en degrès Celsius, à laquelle a lieu la transformation du fer pur (par ex. f_{551} pour la transformation ayant lieu à 551°C).

Les transformations sous-allotropiques s'effectuent sans modification de structure réticulaire.

Certaines sont accompagnées de la modification du coefficient de dilatation réticulaire, et parfois même d'un petit saut de la valeur du paramètre, avec conservation du type de réseau. On constate que la dilatation du fer, mesurée dilatométriquement et dénommée « dilatation globale » est la somme de la dilatation des domaines de cohérence de la structure réticulaire et des domaines d'irrégularités structurales (joints, sous-joints, dislocations, positions atomiques vacantes).

La dilatation du réseau cristallographique du fer est dénommée la « dilatation réticulaire ». Pour la comparer à la dilatation globale les auteurs ont calculé l'arête du cube de volume égal à celui qui correspond à un atome du réseau. En comparant la dilatation globale et la dilatation réticulaire, on constate que dans le domaine de quelques variétés sous-allotropiques le coefficient de dilatation globale est inférieur à celui de dilatation réticulaire. Dans ces domaines les éléments en solution interstitielle dans le réseau émigrent difficilement vers les irrégularités structurales et tendent à rester en solution.

Dans le domaine d'autres variétés sous-allotropiques le coefficient de dilatation globale est plus grand que celui de dilatation réticulaire, et par conséquent les atomes en solution dans le réseau ont tendance à émigrer vers les irrégularités structurales, qui apparaissent relaxées et peuvent former des composés.

On constate encore que le fer peut avoir dans le domaine de certaines variétés sous-allotropiques des habitus cristallins caractéristiques, que l'on peut obtenir par certains traitements thermiques. On donne comme exemple la martensite obtenue aussi par d'autres chercheurs par une trempe du domaine γ, et la martensite obtenue par les auteurs (Pl. IV, fig. 1) par trempe du domaine δ, à 1500°C, avec une structure analogue à celle de la ferrite de la bainite supérieure (Pl. IV, fig. 2) obtenue par les auteurs en refroidissant le fer de 420°C dans l'eau glacée. Ils mettent en évidence la corrélation entre les résultats des traitements thermiques de trempe et de revenu et les transformations sous-allotropiques du fer.

C'est par le changement de l'étendue des domaines de cohérence réticulaire et, parallèlement, du nombre et de l'état des irrégularités structurales, que l'on explique les grandes variations de volume qui ont lieu pendant les transformations bainitiques. L'état des atomes de fer détermine les transformations même pour les composés du fer ; la pyrothite en est un exemple.

Les auteurs ont émis l'hypothèse que l'existence de plusieurs isotopes stables d'un même élément et l'existence d'atomes ayant des différences de spins pourraient déterminer des irrégularités structurales en équilibre à une certaine température.

EXPLICATION DES FIGURES

PLANCHE I

Courbe 1. Dilatation du fer de grande pureté (99,98% Fe; 0,009% ◑) mesurée dilatométriquement (dilatation globale).

Courbe 2. Variation de la dilatation de l'arête d'un cube ayant un volume correspondant à un atome du réseau du fer α et du fer γ (dilatation réticulaire) calculée d'après des données fournies par différentes publications: O, d'après [6]; ◑, d'après [7].

Courbe 3. Variation du paramètre du réseau du fer α en fonction de la température. D'après des données extraites de [8] et [9].

PLANCHE II

Courbe 1. Dilatation globale du fer de grande pureté (99,98% Fe; 0,009% ◑).

Courbe 2. Dilatation réticulaire du fer (arête du cube d'un volume correspondant à un atome du réseau, en fonction de la température).

Courbe 3. Résilience du fer Armco en fonction de la température (d'après S. Epstein, cf. [3] et [4]).

Courbe 4. Résilience d'un acier Martin contenant peu de carbone, en fonction de la température (d'après S. Epstein, cf. [3] et [4]).

Courbe 5. Variation de la réduction d'une section de rupture, en fonction de la température, pendant l'essai à la traction (acier pour rails).

Courbe 6. Variation de l'allongement pour le matériel et les conditions mentionnées pour la courbe 5.

Courbe 7. Variation de la résistance à la traction, dans les conditions et pour le matériel mentionnés pour la courbe 5. Les courbes 5, 6 et 7 d'après G. W. Quick (cf. [3] et [4]).

Courbe 8. Variation de la température de transition avec la température de revenu, dans le cas d'un acier à 0,25% de C; 1,38% de Cr; 0,30% de Mn et 0,044% de P; trempé, revenu pendant une heure à 650°C, refroidi dans l'eau et revenu ensuite pour fragilisation à différentes températures, de sorte que l'on atteigne la température de transition maximum pour chaque revenu. Selon B. E. Hopkins (cf. [3] et [4]).

PLANCHE III

Courbe 1. Dilatation d'un acier recuit, contenant 0,13% de C; 0,29% de Mn; 0,08% de Si; 0,03% S et 0,019% de P.

Courbe 1 a. Dilatation du même acier après avoir subi à 950°C une trempe à l'eau glacée.

Courbe 2. Dilatation d'un acier recuit contenant 0,33% de C; 0,47% de Mn; 0,21% de Si; 0,041% de S; 0,019% de P et 0,10% de Cu.

Courbe 2 a. Dilatation du même acier après une trempe à 950°C à l'eau glacée.

Courbe 3. Dilatation d'un acier recuit contenant 0,70% de C; 0,31% de Mn; 0,22% de Si; 0,05% de Cr; 0,02% de Ni; 0,012% de S; 0,015% de P et 0,13% de C.

Courbe 3 a. Dilatation du même acier trempé à 850°C à l'eau glacée.

Courbe 4. Dilatation d'un acier recuit contenant 0,88% de C; 0,25% de Mn; 0,23% de Si; 0,03% de Cr; 0,01% de Ni; 0,013% de S; 0,010% de P et 0,13% de Cu.

Courbe 4 a. Dilatation du même acier trempé à 850°C à l'eau glacée.

Courbe 5. Pourcentage de carbone de la ferrite des bainites obtenues par une trempe isotherme à différentes températures entre 200 et 400°C. D'après des données provenant des publications [23].

PLANCHE IV.

Fig. 1. — Martensite dans la ferrite, obtenue en trempant le fer porté à 1500°C, à l'eau glacée. Grossissement 500 fois.

Fig. 2. — Structure de la ferrite obtenue par le refroidissemant dans l'eau glacée d'un fer chauffé à 420°C dans le vide, pendant 30 minutes, après avoir préalablement recuit ce fer dans le vide, à 1000°C. Grossissement 500 fois.

Fig. 3. — Détail de la même structure. Agrandissement photographique 7 fois, c'est-à-dire en tout 3500 fois.

Fig. A. — Susceptibilité et constantes du réseau des alliages de fer (du type pyrothite) contenant 52,16% d'atomes S (○) et 52,38% d'atomes S (●) en fonction de la température. D'après H. Haraldsen [33].

Fig. B.

Courbe a. Dureté Rocwell «B» d'aciers revenus pendant 24 heures à différentes températures, après une trempe à 870°C. Renseignement trouvé dans la bibliographie [43].

Ces aciers sont :

GS — 6, contenant 1,05% C ; 0,28% Si ; 0,41% Mn ; 0,010% P ; 0,012% S ; 0,01% Cr ; 0,026% Al ; 0,0076% N.

GS — 24, contenant 1,08% C ; 0,28% Si ; 0,42% Mn ; 0,008% P ; 0,010% S ; 0,036% Al ; 0,0069% N.

GS — 19, contenant 1,11% C ; 0,30% Si ; 0,41% Mn ; 0,014% P ; 0,013% S ; 0,069% Al ; 0,0076% N.

Courbe b. Carbone graphitique des mêmes aciers, traités de la même manière.

BIBLIOGRAFIE

1. O. BOLGIU, M. BOLGIU, TR. NEGRESCU, Studii şi cercetări de metalurgie, *4*, 471, (1960)
2. — Revue Roumaine de Métallurgie, **VI**, 1, 9 (1961).
3. TR. NEGRESCU, M. BOLGIU, O. BOLGIU, Studii şi cercetări de metalurgie, **1**, 7, (1961).
4. — Revue Roumaine de Métallurgie, **VI**, 2, 137 (1961).
5. O. BOLGIU, A. DUMITRESCU, Revue Roumaine de Métallurgie, **VII**, 1(1962).
6. Z. S. BASINSKI, W. HUME ROTHERY, A. L. SUTTON, Proc. Roy. Soc., A. 229, 459 (1955).
7. H. J. GOLDSCHMIDT, J. Iron Steel Inst., **186**, 68 (1957).
8. E. A. OWEN, E. L. YATES, Proc. Phys. Soc., **49**, 307 (1937).
9. E. A. OWEN, G. I. WILLIAMS, J. Sci. Inst., **31**, 49 (1954).
10. A. KOCHANOVSKA, Fizika, **15**, 191 (1949).
11. F. W. BATCHELDER, R. F. RAUCHLE, Acta Cryst., **7**, 464 (1954).
12. M. P. SLAVINSKI, *Proprietăţile fizico-chimice ale elementelor.* Ed. tehnică, Bucureşti, 1955, 427.
13. F. T. SISCO, *The alloys of iron and carbon.* **II**, Mc. Graw-Hill Book Company, Inc., New York and London, 1937, 442—637.
14. C. S. ROBERT, B. L. AVERBACH, M. COHEN, Transactions, Amer. Soc. for Metals, **45**, 576 (1953).
15. G. V. KURDIUMOV, J. Iron Steel Inst., mai, 26 (1960).
16. B. MIGAUD, C. MESSAGER, J. TALBOT, Comptes rendus des séances de l'Acad. de Sciences, 248, 1664—1666, séance du 16 mars (1959).
17. M. ABRUSOV, G. V. KURDIUMOV, Jurnal fizik Acad. Nauk U.R.S.S., *8*, 101—108 (1941).
18. S. G. FLETCHER, M. COHEN, Trans. A. S.M., *32*, 333 (1944).
19. D. P. ANTIA, S. G. FLETCHER, M. COHEN, Trans. A.S.M., *32*, 290 (1944).
20. M. MENTSER, Trans. A.S.M., *51*, 517 (1959).
21. G. V. KURDIUMOV, M. D. PERKAS, Doklady Acad. Nauk, *3*, 818 (1956).
22. A. R. ENTWISLE, în *The Mechanism of Phase Transformations in Metals.* Inst. of Metals, Londra, 315 (1956).
23. P. VESUDEVAN, L. W. GRAHAM, H. J. AXON, Iron & Steel, 32, 229 (1959).
24. G. V. KURDIUMOV, N.I. OSLON, Jurnal. Techn. Fiz., *9*, 1891 (1939).
25. G. SIROVICH, Gazzetta chimica italiana, *53*, 674 (1923).
26. — *Le ultime vedute sulla teoria dela tempera degli aciai.* Atti della Societa Italiana per il progresso delle Scienze, 14 Riunione Pavia, 24—28 maggio, 1925.
27. M. BOLGIU, Revue de Métallurgie, Acad. R.P.R., **3**, *2*, 113 (1958).
28. G. LANGERBERG, B. S. LEMENT, Trans. A.S.M., **50**, 141 (1958).
29. K. Y. IRVINE, F. B. PICKERING, J. Iron Steel Inst., 101, februarie (1958).
30. S. V. RADÇLIFFE, E. C. ROLLASON, J. Iron Steel Inst., **191**, part. 1, 56 (1959).
31. TR. DUMITRESCU, C. IONESCU, M. SOLACOLU-NICOLAID, Studii şi cercetări de metalurgie. *4*, (1961).
32. J. TROTTER, D. MC LEAN, J. Iron Steel Inst., **163**, 9 (1949).

33. H. HARALDSEN, Z. anorg. Chem., **246**, 196 (1941).
34. A. DEVERMAN, Stahl und Eisen, **80**, *12*, 9 iuni, 801 (1960).
35. G. N. Y. GILBERT, Trans. Amer. Foundry. Soc., **65**, 49 (1957).
36. P. WERTHEBACH, Metallurgia italiana, **51**, *2*, 72, (1959).
37. L. BACKER, R. BIGOT, E. HERZOG, Mem. Scient. Rev. Metallurg., **57**, *7*, 527 (1960).
38. R. O. WILLIAMS, H. W. PAXTON, J. Iron Steel Inst., **185**, 358 (1957).
39. R. M. FISHER, E. G. DULIS, K. R. CARROLL, Trans. Amer. Inst. Met. Eng., **197**, 690, (1953); Discuții: Ibidem, **200**, 663 (1954).
40. E. HOUDREMONT, J. Iron Steel Inst., **186** 343 (1956).
41. A. MICHEL, Bull. du Cercle d'Études des Métaux, **6**, *15*, septembrie, 413, (1955).
42. H. M. OTTE, T. KO, J. Iron Steel Inst., 31, ianuarie (1953).
43. N. YOMANAKA, K. KUSAKA, Tetru to hagané (J. of the Iron Steel Inst. of Japan), *44*, *10*, 1180 (1958).
44. A. HULTGREN, Revue de Métallurgie, Mém., **50**, *11*, 729 (1953); Ibidem, **50**, *12*, 847, (1953).
45. O. BOLGIU, Revue Roumaine de Métallurgie Acad. R.P.R. **4**, *2*, 83 (1959); Studii și cercetări de metalurgie, Acad. R.P.R., **4**, *4*, 477 (1960).
46. B. ROTENSTEIN, N. DRĂGAN, Studii și cercetări de metalurgie, Acad. R.P.R., **3**, *3*, 259 (1958); Ibidem, **4**, *2*, 127 (1959).
47. R. TEMPLE, *Einfluss der Glühtemperatur und Glühzeit auf das Gefüge eines Stahles C35*. Dipl. Arb., Techn. Hochsch., München, 1956.
48. G. BOXHORN, Arch. Eisenhüttenwesen, **29**, 47 (1958).
49. H. BORCHERS, G. SAUR, Stahl u. Eisen, **79**, *4*, 210 (1959).

ALIAJE SEMICONDUCTOARE PE BAZĂ DE TELUR PENTRU FRIGIDERE TERMOELECTRICE

DE

MARIUS PROTOPOPESCU şi NICOLAE PETRESCU

Problema răcirii termoelectrice cu ajutorul semiconductorilor a devenit o problemă de actualitate atît datorită implicaţiilor teoretice cît şi aplicaţiilor practice pe care le prezintă. Încă din anul 1950, A. F. Ioffe a pus bazele teoriei termoelementelor cu semiconductori [1]—[3] şi a arătat că frigiderele termoelectrice por fi superioare agregatelor de răcire obişnuite, prin economicitate şi siguranţă în exploatare.

În principiu, răcirea termoelectrică foloseşte efectul Peltier, care apare într-un cuplu de materiale diferite la trecerea unui curent electric, determinînd răcirea unuia dintre contacte şi încălzirea celuilalt. Totodată apar însă şi alte efecte contrarii datorită degajării ireversibile a căldurii Joule-Lenz şi conductibilităţii termice a ramurilor termocuplului, care tind să egalizeze temperaturile contactelor. De aceea, randamentul de transformare energetică în cazul termocuplelor metalice este neglijabil de mic. În schimb, după cum au arătat cercetările efectuate la Institutul de semiconductori din Leningrad [4]—[6], în cazul cuplării unor semiconductori de tip n şi p, randamentul poate fi îmbunătăţit considerabil, cu condiţia ca să se folosească materiale cu mare eficacitate termoelectrică în montaj serie sau în cascadă.

1. CRITERII PENTRU ALEGEREA MATERIALELOR

A. F. Ioffe şi colaboratorii [7]—[8] au stabilit drept criteriu fundamental al calităţii termoelementelor, mărimea fizică

$$Z = \frac{\alpha^2 \cdot \sigma}{\varkappa},$$

denumită *eficacitatea termoelectrică*, în care

α = coeficientul forţei termoelectromotoare în $\mu V/°C$,

σ = conductivitatea electrică în $ohm^{-1}.\ cm^{-1}$,

$\varkappa$ = conductivitatea termică a materialului în W/cm.°C.

Dintre elementele chimice cele mai mari valori ale coeficientului forţei termoelectromotoare le posedă telurul, seleniul şi bismutul.

Mulţi semiconductori elementari (germaniul, siliciul) sau în special semiconductorii oxidici, deşi au forţe termoelectromotoare remarcabile, prezintă în schimb conductivitate electrică redusă, ceea ce micşorează eficacitatea termoelectrică. De aceea, rezolvarea practică a problemei a apărut numai o dată cu aplicarea compuşilor intermetalici semiconductori şi îndeosebi a telururilor şi seleniurilor care întrunesc parametrii optimi. La început, s-au folosit telurura de plumb (PbTe) şi seleniura de plumb (PbSe), dar acestea prezintă unele dificultăţi de preparare datorită abaterilor de la compoziţia stoechiometrică [9]—[10]. Totodată, încă din anul 1955, a început să fie studiată intens şi aplicată telurura de bismut (Bi_2Te_3), [11] care s-a dovedit a avea cele mai remarcabile proprietăţi termoelectrice dintre toţi compuşii semiconductori binari.

În tabela 1 sînt indicate principalele caracteristici termoelectrice ale compuşilor semiconductori binari, citaţi în literatură [3]—[5] în vederea aplicării pentru răcire termoelectrică

Tabela 1

Compus semiconductor	Semnul conductibilit.	α $\mu V/°C$	σ $Ohm^{-1}.cm^{-1}$	$\alpha^2\sigma$	$\varkappa$ $W/10^3 cm.°C$	$Z \cdot 10^3/°C$
ZnSb	+	200	350	14	20	0,8
PbS	—	160	600	16	22	0,7
PbSe	—	160	1 100	28	24	1,1
PbTe	—	160	1 500	39	28	1,4
Bi_2Se_3	—	200	500	20	14	1,4
Sb_2Te_3	+	100	3 000	30	32	0,9
Bi_2Te_3	—	170	1 000	29	18	1,6

În ultimii ani compusul Bi_2Te_3 a fost studiat intensiv de foarte mulţi cercetători [12]—[18], atît cu privire la tehnologia de obţinere cît şi în privinţa alierii controlate cu diferite elemente pentru a se obţine o semiconductibilitate electronică sau lacunară.

În principiu, cercetările au stabilit că pentru mărirea eficacităţii termoelectrice este important să se micşoreze conductibilitatea termică a reţelei cristaline şi să se mărească mobilitatea purtătorilor de sarcini.

Prima condiţie se poate îndeplini realizîndu-se aliaje semiconductoare de tip soluţii solide izomorfe, iar a doua condiţie se poate obţine prin impurificare controlată cu diferite adaosuri de aliere. În acest sens, S. S. Sinani şi G. N. Gordiakova [19] au propus utilizarea aliajelor Bi_2Te_3—Bi_2Se_3 pentru ramurile negative, iar G. I. Smelev [20] propune utilizarea aliajelor Bi_2Te_3—Sb_2Te_3 pentru ramurile pozitive. În anul 1960, G. V. Kokoş şi S. S. Sinani [21] au stabilit compoziţia optimă pentru

aliajele de tip P la 74% mol Sb_2Te_3 și 26% mol Bi_2Te_3, în care adaosurile de Ag, Cu, Zn, Cd, Sn, Pb, Fe se comportă ca acceptori, iar I și Te ca donori, reușind să realizeze aliaje cu eficacitate termoelectrică maximă de $Z = 3{,}0 \cdot 10^{-3}/°C$.

Cercetările lui K. Šmirous și L. Štourač [22] comunicate la Conferința internațională de fizica semiconductorilor de la Praga în septembrie 1960, au dovedit că prezența oxigenului în aliajele $Bi_2Te_{3-x}Se_x$ reduce sensibil eficacitatea termoelectrică [23]. De asemenea, L. Štourač a semnalat existența unui fenomen de îmbătrînire în cazul acestor aliaje [24].

2. PARTEA EXPERIMENTALĂ

Conform planului de cercetări, principalul obiectiv al lucrării a constat din valorificarea resurselor de materii prime indigene.

Telurul este elementul chimic care a fost descoperit de Klaproth în 1793, chiar în minereurile aurifere din Transilvania. El se găsește și în minereurile complexe din bazinul minier Maramureș și în minereurile aurifere din Munții Apuseni. De asemenea, seleniul și el un element rar, se găsește asociat cu multe minereuri sulfidice din aceleași regiuni. S-au realizat pînă acum randamente de extracție însemnate pentru seleniu și pentru telur, [25], și sînt în curs de îmbunătățire prin perfecționarea metodicii de lucru. De asemenea, un colectiv de chimie de la Universitatea ,,Babes-Bolyai'' din Cluj a rezolvat problema recuperării telurului din glazurile bogate de la cupelarea scoarțelor argentifere.

Problema recuperării bismutului din scoarțele bogate de la debismutizarea plumbului tehnic cu aliaje de plumb-calciu și magneziu a fost rezolvată pe cale electrolitică încă din anul 1958, de către un colectiv de la ICEM, [26]. Recuperarea bismutului din nămolurile anodice de la rafinarea electrolitică a plumbului se cercetează la Uzinele metalurgice din Baia-Mare și Ferneziu.

Stibiul se extrage din scoarțele de la dezantimonierea plumbului sau din nămolurile anodice. În multe exploatări miniere din regiunea Maramureș se întîlnesc minereuri polimetalice cu conținut de stibiu, care se exploatează separat, deci se poate trece direct la dezvoltarea metalurgiei stibiului în țara noastră.

Purificarea înaintată a materiilor prime este obligatorie pentru metalurgia semiconductorilor, deoarece producția industrială asigură numai metale de puritate tehnică 97...99%. În prezent, purificarea înaintată a seleniului prin metode chimice și prin distilare a fost rezolvată la ICET și se aplică pe scară industrială la Uzinele ,,Grigore Preoteasa'' în procesul tehnologic al redresorilor cu seleniu.

Purificarea înaintată a telurului prin distilare repetată în vid și topire zonară a fost pusă la punct de colectivul nostru încă din anul 1959 [27], obținîndu-se un telur de puritate spectrală. Purificarea bismutului și stibiului prin metode chimice și electrolitice a fost pusă la punct de

C. Cleper [28], iar rafinarea prin distilare în vid și topirea zonară a acestor metale a fost experimentată tot în cadrul colectivului nostru, obținîndu-se în cele din urmă elemente de puritate spectrală. Analizele spectrografice cu un aparat Q24 au fost executate de M. Petrescu și V. Triță.

Gradele de puritate precum și natura și conținutul principalelor impurități, ale materiilor prime tehnice sau purificate de noi prin diferite metode, sînt indicate în tabela 2.

Pentru elaborarea aliajelor semiconductoare s-au folosit numai materialele de puritate spectrală. În primul rînd, s-au sintetizat compușii Bi_2Te_3, Sb_2Te_3 și Bi_2Se_3. Componenții dozați în proporții stoechiometrice cu precizie de $10^{-3}\%$ au fost introduși în fiole de cuarț decapate și calcinate în prealabil. Fiolele au fost umplute cu argon pur și închise sub vid de $3...5.10^{-2}$ mm col. Hg. Pe baza temperaturilor de topire ale componenților și compușilor respectivi s-a determinat regimul de încălzire și răcire, după cum se arată în tabela 3 practicîndu-se tot timpul o agitare energică.

Deoarece s-au constatat variații sensibile ale proprietăților electrice și termoelectrice în cazul diferitelor lingouri după solidificarea normală, s-a trecut la aplicarea unor recoaceri de omogenizare și mai ales rafinare și omogenizare zonară.

Efectele omogenizării și rafinării zonare în cazul mai multor lingouri de Bi_2Te_3 au fost puse în evidență prin măsurarea variației conductivității electrice în funcție de lungimea lingoului supus topirii zonare. Valorile obținute sînt indicate în tabela 4 și reprezentate grafic în diagramele din figura 1.

Din aceste date rezultă în mod evident că numai topirea zonară la temperatura ambiantă ridicată poate asigura un produs cu semiconductibilitate optimă, cît mai omogen în porțiunea mediană a lingoului.

Datorită componenților ușor volatili: seleniul și telurul, reproductibilitatea rezultatelor este foarte dificilă prin tratamentele termice obișnuite și astfel s-ar explica valorile proprietăților electrice ale acestor compuși, stabilite de diferiți cercetători, valori care au un diapazon larg de împrăștiere.

Un mic exces sau pierdere de telur poate modifica esențial conductibilitatea electrică și mai ales coeficientul forței termoelectromotoare nu numai ca mărime dar și ca semn.

Diagramele binare ale acestor sisteme de aliaje au fost mult timp insuficient studiate și încă în monografii recente ca aceea a lui Hansen [29] nu sînt indicate corect. În anul 1958, N. H. Abricosov și V. F. Bankina [30] au studiat amănunțit profilul diagramei de echilibru Bi-Te, arătînd că se pot forma prin reacții peritectice o serie de compuși ca: $Bi_{11}Te_6$, Bi_2Te, BiTe în afară de compusul Bi_2Te_3, cunoscut mai înainte. Diagrama trasată de acești cercetători, de care ne-am servit în experimentările noastre este reprodusă în figura 2.

Sb_2Te_3 și mai ales Bi_2Se_3 manifestă aceeași sensibilitate față de prezența impurităților sau abateri de la compoziția stoechiometrică da-

Tabela 2

Puritatea materiilor prime

TELUR

Material	Puritate %	Impurități % în greutate									
		Pb	Se	Bi	Cu	Na	Ag	Fe	Si	Al	Cd+Sn+Zn
Telur tehnic	97,8	1,05	1,0	0,1	0,01	0,01	0,05	0,001	0,005	0,005	0.001
Telur distilat în vid	99,93	0,05	urme	0,01	0,001	0,005	0,0005	0,0005	0,001	0,001	0,0005
Telur bidistilat	99,992	0,005	—	0,001	0,0005	0,001	0,0001	—	0,001	—	urme
Telur rafinat zonar	99,9998	0,0001	—	—	urme	0,0001	—	—	—	—	—

SELENIU

Material	Puritate %	Pb	Te	Bi	Cu	SiO_2	Ag	Fe	Mg	S
Seleniu tehnic	97,2	1,0	0,05	urme	0,034	1,05	nu s-au găsit la analiza chimică			
Seleniu purificat import	99,99	—	0,005	—	0,0001	0,0002	0,0001	0,0005	0,0002	0,005

BISMUT

Material	Puritate %	Impurități %							
		Pb	Sb	Ag	Cu	Fe	Zn	Mg + Ca	As
Bismut tehnic	98,2	0,91	0,8	0,06	0,03	0,003	0,006	0,003	urme
Bismut purificat chimic	99,85	0,05	0,1	0,001	—	—	—	—	—
Bismut purificat electrolitic	99,998	0,001	—	0,001	—	—	—	—	—

STIBIU

Material	Puritate %	Pb	As	Si	Al	Mg	Mn	Bi	Ag
Stibiu tehnic	99,64	0,17	0,10	0,06	0,01	0,01	0,01	0,01	—
Stibiu purificat chimic	99,98	0,001	0,01	urme	—	—	—	0,001	—
Stibiu distilat	99,97	0,01	0,01	0,01	—	urme	—	urme	—
Stibiu bidistilat	99,994	0,005	urme	urme	—	—	—	—	—
Stibiu rafinat zonar	99,999	impurități sub 0,000 1% nedetectabile spectrografic							

Tabela nr. 3

Compus	Temperatură de topire °C	Temperaturile de topire ale componenţilor °C		Temperaturile de volatilizare ale componenţilor °C sub vid 10^2 mm Hg		Regim de încălzire şi răcire			
		Bi ; Sb	Te ; Se	Bi ; Sb	Te ; Se	Temp. de preîncălzire °C	Temp. de topire °C	Durată de menţinere ore	Viteza de răcire °C/oră
Bi_2Te_3	585	271	452	900 ; p = $2,8 \cdot 10^{-2}$ 1000 ; p = $2,7 \cdot 10^{-1}$ 1100 ; p=1,71	650 ; p = $10,4 \cdot 10^{-2}$ 700 ; p = $8,5 \cdot 10^{-2}$ 750 ; p = $4,0 \cdot 10^{-1}$	300 şi 475	700—720	8—10	20—30
Bi_2Se_3	706	271	217	idem	550 ; p = $8,3 \cdot 10^{-2}$ 600 ; p = $5,6 \cdot 10^{-1}$ 650 ; p=2,8	300	750	12—15	20
Sb_2Te_3	629	630,5	452	800 ; p = $7,6 \cdot 10^{-3}$ 900 ; p = $1,7 \cdot 10^{-1}$ 1000 ; p = $7,8 \cdot 10^{-1}$	650 ; p = $1,04 \cdot 10^{-2}$ 700 ; p = $8,5 \cdot 10^{-2}$ 750 ; p = $4,0 \cdot 10^{-1}$	475 şi 650	680—700	10—12	20—30

torită volatilizării unuia dintre componenţi. Pe baza experienţelor efectuate considerăm că numai sintetizarea într-un sistem închis şi omogenizarea zonară la temperatură ambiantă ridicată poate asigura reproductibilitatea şi constanţa proprietăţilor electrice ale probelor.

În cazul aliajelor complexe aceste probleme sînt cu mult mai dificil de urmărit. De aceea, sintetizarea acestor aliaje s-a efectuat în special pe baza compuşilor binari omegenizaţi în prealabil.

Aliajele dintre compuşii intermetalici Bi_2Te_3—Bi_2Se_3 şi Bi_2Te_3 — Sb_2Te_3 sînt soluţii solide izomorfe care prezintă remarcabile însuşiri semiconductoare. Diagrama de echilibru a aliajelor pseudobinare Bi_2Te_3—Bi_2Se_3 a fost determinată de J.P.Mc Hugh şi W.A.Tiller [31], în anul 1959 şi este reprezentată în figura 3.

G.N.Gordiakova, G.V.Kokoş şi S.S.Sinani [19] au stabilit că cele mai bune caracteristici termoelectrice corespund compoziţiei de 80% mol Bi_2Te_3 şi 20% mol Bi_2Se_3, cu semiconductibilitate de tip *n* pentru aliajele turnate. În consecinţă, în cercetările noastre s-a ales aceeaşi compoziţie, însă pentru îmbunătăţirea caracteristicilor s-a practicat o impurificare controlată cu iod sub formă de iodură de argint, în cantitate

de 0,1...0,2% în greutate. Impurităţile de iod acţionează ca donori de electroni mărind coeficientul forţei termoelectromotoare, iar argintul va îmbunătăţi conductibilitatea electrică. Aliajele elaborate au fost studiate atît în stare de lingou după solidificare înceată, cît şi sub formă de comprimate din pulberi presate la rece sau la cald şi sinterizate.

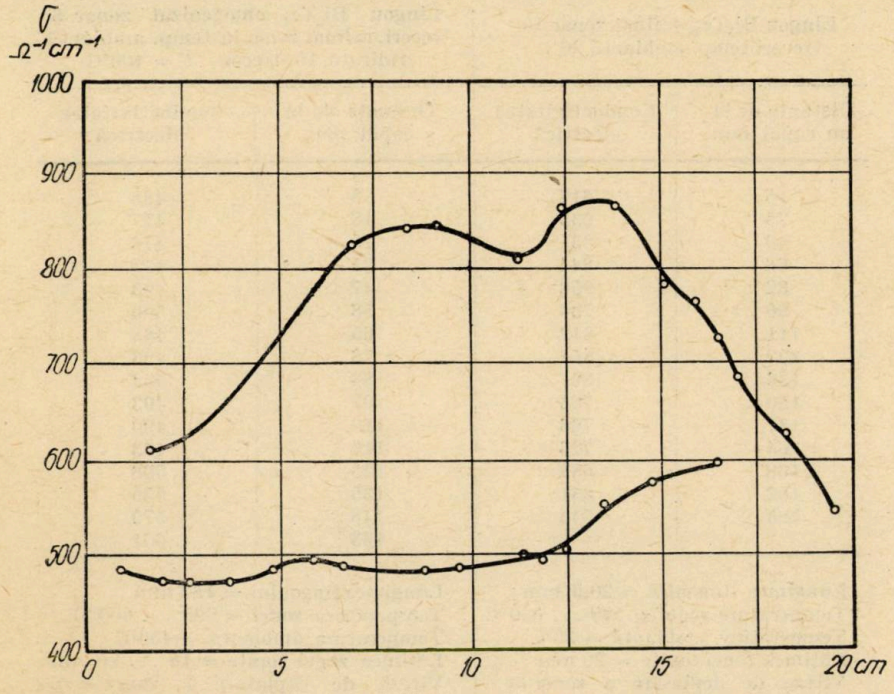


Fig. 1. — Variaţia conductivităţii electrice în funcţie de distanţa de la capătul lingoului pentru Bi_2Te_3 rafinat zonar la temperatura ambiantă de 20°C (curba superioară) sau omogenizat şi rafinat zonar la temperatura ambiantă de 400°C (curba inferioară).

În acelaşi mod s-a procedat pentru aliajele Bi_2Te_3—Sb_2Te_3 care sînt de asemenea monofazice, însă prezintă semiconductibilitate de tip *p*. Compoziţia aleasă în cercetările experimentale a fost de 74% mol Sb_2Te_3 şi 26% mol Bi_2Te_3 după [21]. Pentru impurificare controlată s-au folosit adause de 3% exces de telur şi 0,1% plumb.

Pentru stabilirea condiţiilor de topire, tratament termic şi presare la cald a fost necesară stabilirea în prealabil a caracteristicilor termice ale acestor aliaje, caracteristici care nu sînt indicate încă în literatura de specialitate.

În acest scop s-a efectuat analiza termodiferenţială folosindu-se termoelemente de referinţă din nichel-nicrom. Probele au fost închise în nacele de cuarţ în contact intim cu termoelementele şi încălzite în atmosferă de argon purificat, într-un cuptor tubular cu temperatură cît mai omogenă în spaţiul de lucru. Încălzirea a fost reglată la viteză constantă

de 5°C/min. Diagramele analizei termodiferenţiale au fost înregistrate direct prin mijloace optice pe filme fotografice, derulate de un tambur rotativ, acţionat de un mecanism de orologerie.

Tabela 4

Lingou Bi_2Te_3, rafinat zonar 10 treceri temp. ambiantă 20°C		Lingou Bi_2Te_3 omogenizat zonar 6 treceri, rafinat zonar la temp. ambiantă ridicată 15 treceri, $T = 400$°C	
Distanţa de la un capăt mm	Conductivitatea electrică	Distanţa de la capăt mm	Conductivitatea electrică
15	617	8	488
25	633	18	477
49	831	25	476
68	844	35	475
82	958	47	493
90	736	58	500
111	812	65	488
122	864	78	493
136	867	88	484
150	783	97	493
157	766	110	490
164	726	116	493
168	682	123	508
182	631	135	559
195	543	148	579
		163	601
Lungimea lingoului = 20,6 mm Temperatura zonei = 590 ... 600°C Temperatura ambiantă = 20°C Lăţimea zonei topite = 20 mm Viteza de deplasare a zonei = = 0,6 ... 0,8 mm/min Numărul de treceri = 10		Lungimea lingoului = 182 mm Temperatura zonei = 590 ... 600°C Temperatura ambiantă = 400°C Lăţimea zonei topite = 18 ... 20 mm Viteza de deplasare a zonei = 0,5 mm/min Numărul de treceri : — omogenizare în ambele sensuri = 6 — rafinare zonară = 15	

Diagramele termodiferenţiale pentru probele de compus Bi_2Te_3 în stare turnată sau comprimate din pulbere sînt reproduse în figura 4. Aceleaşi diagrame pentru probele din aliaj N (80% mol. Bi_2Te_3 + 20% mol. Bi_2Se_3 + 0,12% AgI) şi aliaj P (74% mol. Sb_2Te_3 + 26% mol. Bi_2Te_3 + 3% Te + 0,1% Pb) sînt reprezentate în figurile 5 şi 6.

Pe diagramele respective punctele de început şi de sfîrşit de topire sînt marcate prin salturi descendente şi sînt indicate cifric. Efectele termice marcate între 200—450°C pe curbele termodiferenţiale ale comprimatelor, delimitează domeniul proceselor de sinterizare care se produc cu degajare de căldură. Rezultă deci că temperaturile la care aceste procese se desăvîrşesc sînt de 400—450°C.

Microstructurile compusului Bi_2Te_3 pun în evidenţă numai un constituent monofazic sub formă de grăunţi alungiţi în cazul probelor

de Bi_2Te_3 rafinat zonar și grăunți echiaxiali maclați, după recoacere (fig. 7 și 8).

În cazul aliajelor complexe *N* și *P*, structura apare monofazică (soluție solidă omogenă) în urma omogenizării, ceea ce dovedește că ada-

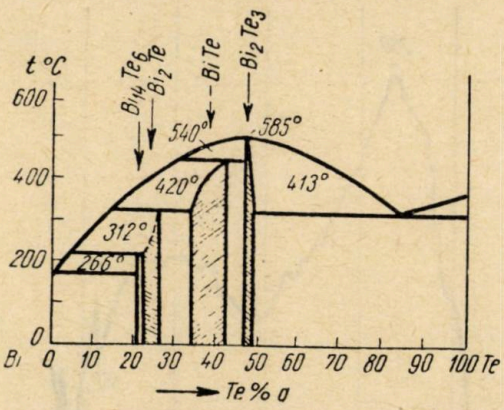


Fig. 2. — Diagrama de echilibru a sistemului de aliaje binare Bi—Te [30].

osurile de impurificare controlată nu formează faze distincte (fig. 9 și 10).

După stabilirea condițiilor optime de obținere, rafinare și omogenizare zonară sau prin recoacere în cazul aliajelor complexe s-au elaborat

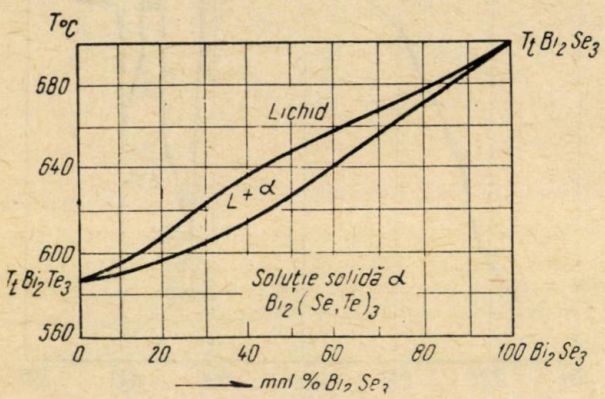


Fig. 3. — Diagrama de echilibru a sistemului de aliaje pseudobinare Bi_2Te_3—Bi_2Se_3 [31].

mai multe serii de aliaje în condiții identice care au fost mojarate în pulbere mai fină de 0,06 mm, într-un mojar de agat, căutîndu-se să se evite orice sursă de impurificare.

Din pulbere s-au realizat comprimate de formă cilindrică sau paralelipipedică, cu dimensiuni de circa 20 × 6 × 5 mm, prin presare la rece sau la cald cu 6 tone/cm². Comprimatele au fost ulterior sinterizate

la diferite temperaturi, în fiole închise ermetic în atmosferă de argon, vapori de telur, de mercur sau de iod.

Pe aceste probe s-a urmărit modul de variaţie al conductivităţii electrice (σ în ohmi^{-1} cm^{-1}) şi al coeficientului forţei termoelectromotoare

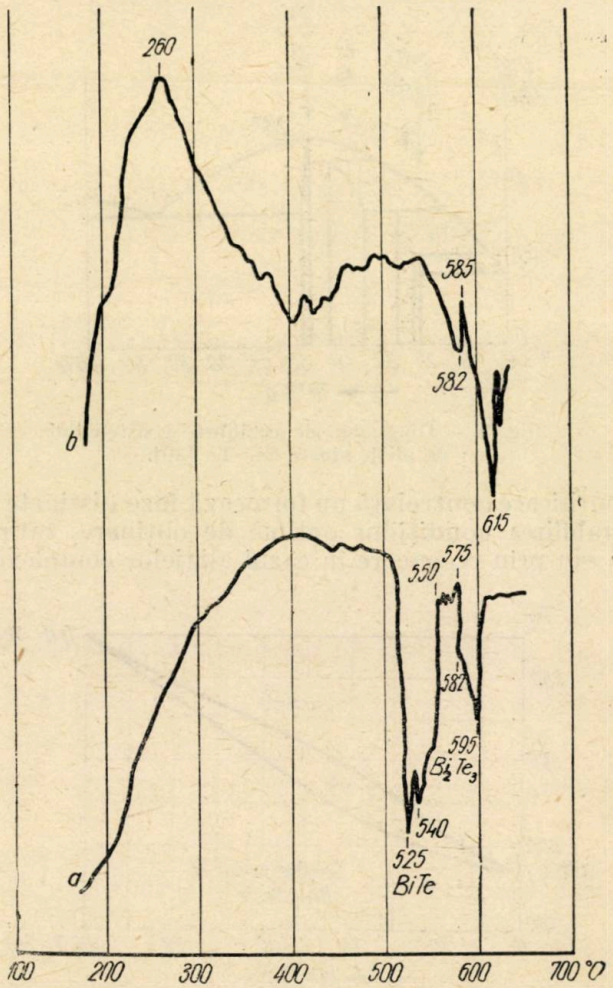


Fig. 4. — Diagramele termodiferenţiale ale probelor din aliaj Bi_2Te_3, turnate (*a*) şi presate din pulbere (*b*).

(α în μ V/°C). Toate aceste date experimentale sînt sintetizate în tabela 5.

Măsurarea rezistivităţii electrice s-a efectuat cu ajutorul unui dispozitiv cu patru contacte, în montaj cu o punte Thomson-Wheaston. S-a folosit un curent de alimentare de 0,1A furnizat de la o baterie de acumulatori şi un galvanometru de zero cu sensibilitate 10^{-9} A/div. Forţa termoelectromotoare a fost determinată în raport cu plumbul la

un gradiant de temperatură de 10°C, folosindu-se un potențiometru compensator cu rezistență mică, tip R.F.T, cu sensibilitate pînă la 10^{-8} V, element normal Weston și regulator de curent.

Rezistențele au fost măsurate la 20°C într-un ultratermostat tip Wobser.

Modul de variație al caracteristicilor electrice și termoelectrice în funcție de temperatura de sinterizare este reprezentat grafic în diagramele din figura 11.

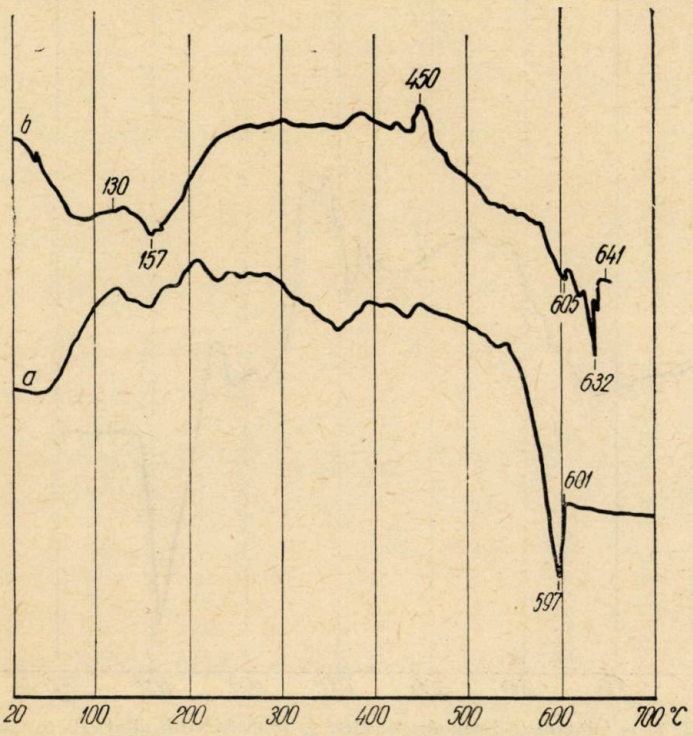


Fig. 5. — Diagramele termodiferențiale ale probelor din aliaj *N*, turnate (*a*) și presate din pulbere (*b*).

Din aceste diagrame se observă că o dată cu mărirea temperaturii de sinterizare conductivitatea electrică a comprimatelor crește sensibil în schimb coeficientul α al forței termoelectromotoare înregistrează numai o creștere relativă pînă la 400 °C, apoi scade brusc. Pentru comprimatele din aliaj *N* maximul curbei se atinge mai repede și anume în jurul temperaturii de 300°C după care scade sensibil. Aceasta se datorește probabil volatilizării parțiale a seleniului. De asemenea, este cert că adaosurile de iod se pierd chiar la temperaturi mai joase. În consecință, s-a practicat pentru alte probe de aliaj *N* sinterizarea în vapori de iod la 350°C obținîndu-se o mai bună reproductibilitate a rezultatelor.

În cazul sinterizării comprimatelor de Bi_2Te_3 în vapori de telur la 450°C a rezultat o schimbare a semnului forței termoelectromotoare. Sinterizarea comprimatelor de aliaj *P* în vapori de mercur nu a dat rezultatele scontate.

În consecință, pentru sinterizarea unor serii mai mari de aliaje de tip *N* și *P* necesare pentru obținerea elementelor de răcire s-a stabilit

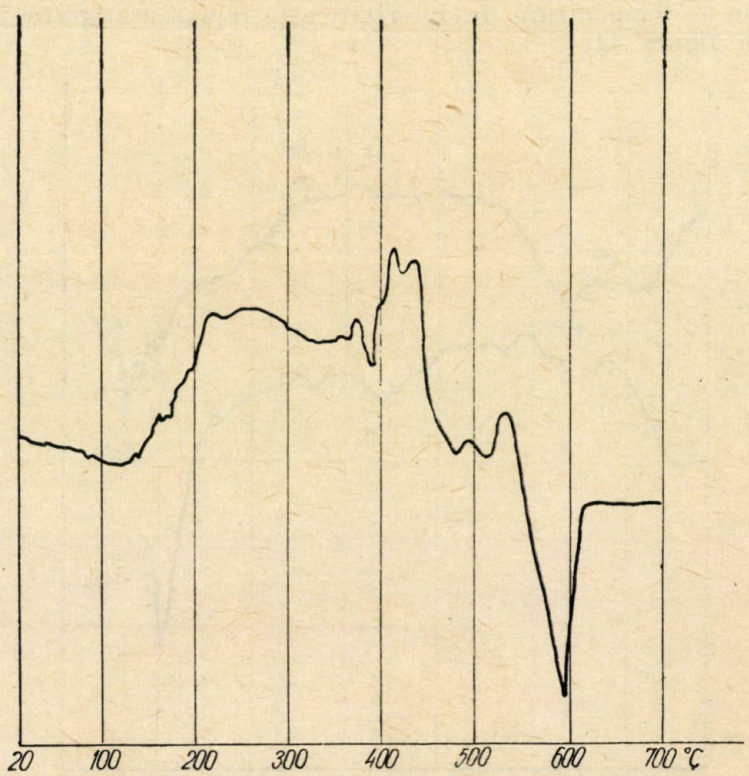


Fig. 6. — Diagrama termodiferențială a probelor din aliaj *P*, în stare presată.

că temperaturile optime de sinterizare ale comprimatelor sînt de 400°C pentru aliajul *P* în argon și 350°C pentru aliajul *N* în vapori de iod. Rezultatele asamblării elementelor de răcire precum și determinarea eficacității și randamentului microfrigiderului construit cu aceste elemente vor fi publicate într-un viitor articol.

3. CONCLUZII

Pe baza datelor experimentale au rezultat următoarele concluzii:

1. S-au obținut aliaje semiconductoare cu telur, bismut, seleniu și stibiu cu mare eficacitate termoelectrică, pe bază de materii prime

Fig. 7. — Micrografia unei probe de compus Bi_2Te_3 după rafinare zonară (70 : 1).

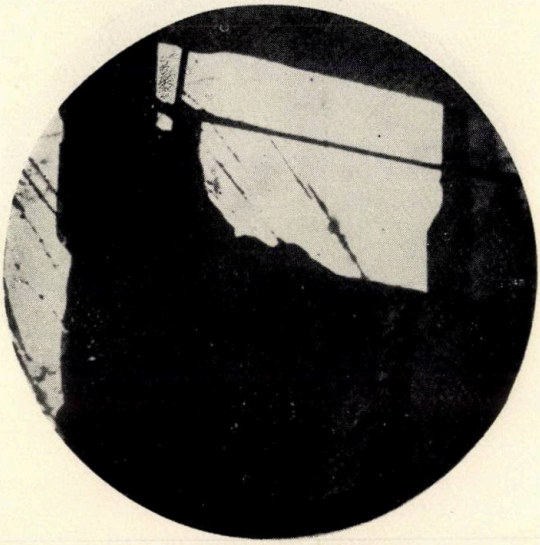


Fig. 8. — Micrografia unei probe de compus Bi_2Te_3 rafinat zonar și omogenizat prin recoacere (70 : 1).

Fig. 9. — Micrografia unei probe de aliaje *N* (70 : 1).

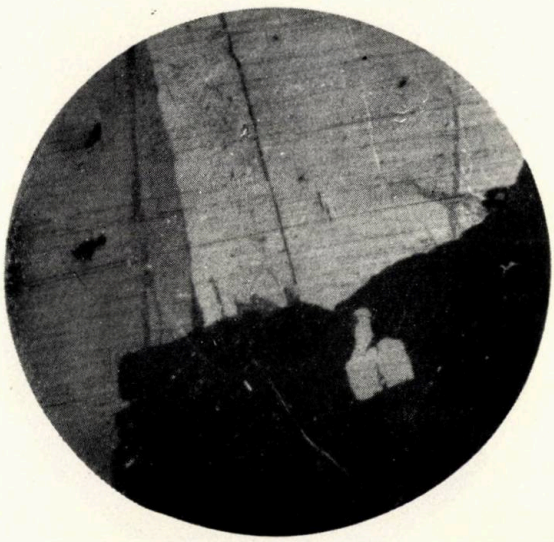


Fig. 10. — Micrografia unei probe de aliaj *P* (70 : 1).

asigurate de producţia indigenă, după o purificare înaintată prin metode chimice, distilare în vid şi topire zonară.

Tabela 5

Nr. crt.	Material	Compoziţie	Stare	Temp. °C	Caracteristici		
					σ Ω^{-1} cm^{-1}	α μV/°C	$\alpha^2.\sigma$
1	Bi_2Te_3	47,8% Te	solidificat, răcire lentă	—	535	+186	18,5
2	Bi_2Te_3	47,8% Te	,, răcit rapid	—	572	+164	15,4
3	Bi_2Te_3	48,2% Te	,, ,, direct	—	726	−128	11,8
4	Bi_2Te_3	48,2% Te	recopt 8 ore, 400°C	—	512	−160	13,3
5	Bi_2Te_3	48,0% Te	rafinat zonar	6+15 treceri	493	+193	18,3
6	Bi_2Te_3	48,0% Te	presat la rece 6t/cm^2	20	52,4	+99	0,52
7	Bi_2Te_3	48,0% Te	,, ,, cald	100	56,4	+104	0,61
8	Bi_2Te_3	48,0% Te	,, ,, ,,	200	935	+140	1,84
9	Bi_2Te_3	48,0% Te	,, ,, ,,	300	483	+168	12,2
10	Bi_2Te_3	48,0% Te	,, ,, ,,	400	736	+186	25,4
11	Bi_2Te_3	48,0% Te	,, ,, ,,	500	1076	+125	16,8
12	Bi_2Te_3	48,0% Te	sinterizat în vapori de telur	450	854	−172	25,3
13	Aliaj *P*	74% mol Sb_2Te_3 26% mol Bi_2Te_3 0,1% gr Pb 3% gr Te	solidificat, răcit lent	—	1 350	+176	41,8
			presat la rece 6 t/cm^2	20	516	+116	6,9
			,, ,, cald	100	581	+124	8,9
			,, ,, ,,	200	621	+150	14,0
			,, ,, ,,	300	1 075	+182	35,6
			,, ,, ,,	400	1 240	+191	45,2
			,, ,, ,,	500	1 258	+168	35,5
			presat la rece sinterizat în vapori de mercur	400	1 617	+158	40,4
14	Aliaj *N*	80% mol Bi_2Te_3 20% mol Bi_2Se_3 0,1 ... 0,2% AgI	solidificat direct	—	763	−180	24,7
			presat la rece	20	399	−105	4,4
			,, ,, cald	100	536	−142	10,8
				200	680	−185	23,3
				300	753	−203	31,0
				400	917	−182	30,4
				500	1 017	−150	22,8
15	Aliaj *N*	idem	presat la rece 6 t/cm^2 sinterizat în vapori de iod	350	813	−202	33,1

2. S-au stabilit condiţiile optime de elaborare, topire zonară şi tratament termic ale compuşilor binari semiconductori Bi_2Te_3, Sb_2Te_3 şi Bi_2Se_3, care să asigure caracteristici termoelectrice constante şi reproductibile.

3. S-au studiat noi aliaje semiconductoare de tip *N* şi *P* pe baza soluţiilor solide de $Bi_2Te_3-Bi_2Se_3$ şi $Sb_2Te_3-Bi_2Te_3$ cu adaosuri de iod, argint, telur, plumb sau mercur, prin aliere controlată sau prin sinterizare în vaporii acestor elemente, în cazul Te, I, Hg.

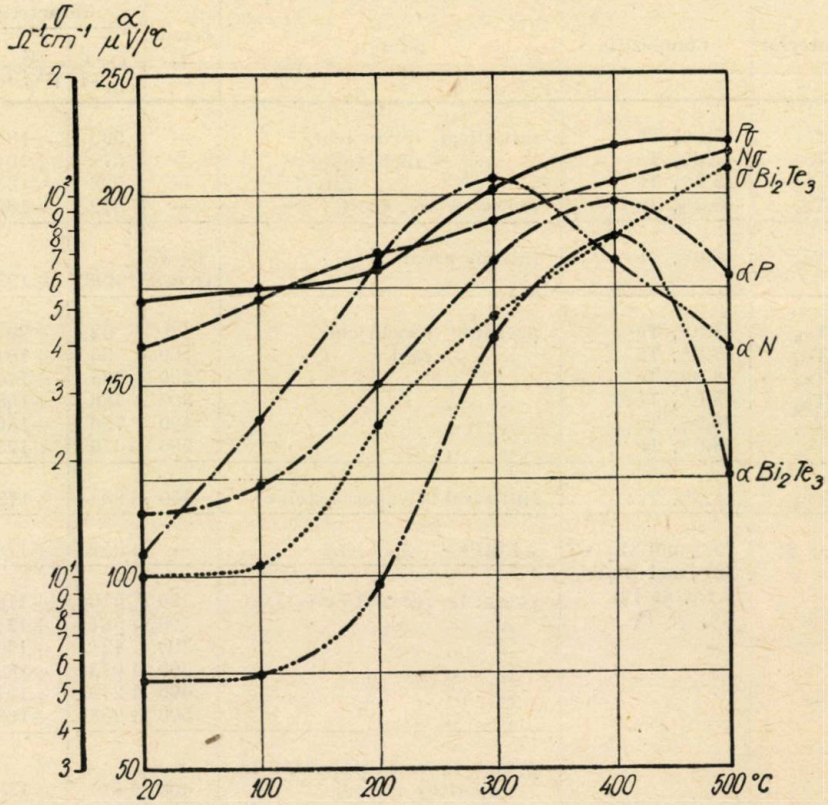


Fig. 11. — Variaţia conductivităţii electrice şi a coeficientului forţei termoelectromotoare în funcţie de temperaturile de sinterizare pentru comprimatele de Bi_2Te_3, aliaj *N* şi aliaj *P*.

4. S-au aplicat metodele metalurgiei pulberilor pentru obţinerea comprimatelor din aceste aliaje şi s-a urmărit modul de variaţie al principalelor caracteristici termoelectrice în funcţie de temperatura de sinterizare. Domeniul de sinterizare a fost determinat în prealabil prin analize termodiferenţiale. Cele mai bune caracteristici s-au obţinut pentru comprimatele din aliaj *P* (74% mol. Sb_2Te_3 + 26% mol. Bi_2Te_3+3% Te + 0,1%Pb) sinterizate la 400°C în argon şi pentru comprimatele din aliaj *N* (80% mol Bi_2Te_3+20% mol Bi_2Se_3+0,12% AgI) sinterizate la 350°C în vapori de iod.

Primită la redacţie la data de 12 decembrie 1961

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СПЛАВЫ НА ОСНОВЕ ТЕЛЛУРА ДЛЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХОЛОДИЛЬНИКОВ

РЕЗЮМЕ

Были установлены условия получения, зонной плавки и термической обработки полупроводниковых бинарных соединений Bi_2Te_3, Sb_2Te_3 и Bi_2Se_3 и тройных сплавов: 74% мол Sb_2Te_3 + 26% мол Bi_2Te_3 и 80% мол Bi_2Te_3 + 20% мол Bi_2Se_3 с добавкой свинца, ртути, теллура или иода, с целью получения полупроводников типа p, соответственно n.

Для синтеза сплавов были использованы исходные материалы отечественного производства, предварительно очищенные химическими и электролитическими методами, перегонкой в вакууме и зонной плавкой до спектральной чистоты.

С целью получения материалов с постоянными и воспроизводимыми термоэлектрическими характеристиками, были применены прессование и спекание порошков этих сплавов. Был определен характер изменения электропроводности и коэффициента термоэлектродвижущей силы в зависимости от температуры спекания.

По установлении оптимальных условий получения, очистки, зонной плавки, прессования и спекания, были изготовлены материалы высокой термоэлектрической эффективности, пригодные для производства микрохолодильников с полупроводниками.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Изменение электропроводимости в зависимости от расстояния до конца слитка для Bi_2Te_3, очищенного методом зонной плавки при температуре окружающей среды 20°C (верхняя кривая) или гомогенизированного и очищенного методом зонной плавки при температуре окружающей среды 400°C (нижняя кривая)

Рис. 2. — Диаграмма равновесия системы двойных сплавов Bi—Te [20].

Рис. 3. — Диаграмма равновесия системы псевдодвойных сплавов Bi_2Te_3—Bi_2Se_3 [31].

Рис. 4. — Термодифференциальные диаграммы образцов сплавов Bi_2Te_3—литых (a) и спрессованных из порошка (b).

Рис. 5. — Термодифференциальные диаграммы образцов сплава N—литых (a) и спрессованных из порошка (b).

Рис. 6. — Термодифференциальная диаграмма образцов сплава P в спрессованном состоянии.

Рис. 7. — Микрография образца соединения Bi_2Te_3 после очищения зонной плавкой (70 : 1).

Рис. 8. — Микрография образца соединения Bi_2Te_3, очищенного методом зонной плавки и гомогенизированного спеканием (70 : 1).

Рис. 9. — Микрография образца сплавов N (70 : 1).

Рис. 10. — Микрография образца сплавов P (70 : 1).

Рис. 11. — Изменение электропроводимости и коэффициента термоэлектродвижущей силы в зависимости от температуры и спекания для соединений Bi_2Te_3, сплава N и сплава P.

ALLIAGES SEMI-CONDUCTEURS À BASE DE TELLURE POUR FRIGIDAIRES THERMOÉLECTRIQUES

RÉSUMÉ

Les auteurs ont établi les conditions pour l'obtention, la fusion à zone et les traitements thermiques des composés binaires semi-conducteurs Bi_2Te_3, Sb_2Te_3 et Bi_2Se_3 ainsi que des alliages ternaires : 74% mol Sb_2Te_3 + 26% mol Bi_2Te_3 et 80% mol Bi_2Te_3 + 20% mol Bi_2Se_3, avec des adjonctions de plomb, mercure, tellure ou iode, pour obtenir des semi-conducteurs du type «*p*», respectivement «*n*».

Pour la préparation des alliages, ils ont utilisé des matières premières roumaines, préalablement purifiées par des méthodes chimiques, électrolytiques, distillation en vide et raffinage à zone jusqu'à la pureté spectrale.

Afin d'obtenir des matériaux ayant des caractéristiques thermoélectriques constantes et reproductibles, ils ont eu recours au pressage et au frittage des poudres de ces alliages. Ils ont déterminé le mode de variation de la conductivité électrique et du coefficient de la force thermoélectromotrice en fonction de la température de frittage.

Après la détermination des conditions optima d'élaboration, purification, homogénéisation zonaire, pressage et frittage, ils ont obtenu des matériaux d'une grande efficacité thermoélectrique, aptes pour la construction d'un microfrigidaire à semi-conducteurs.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Variation de la conductivité électrique en fonction de la distance de l'extrémité du lingot pour Bi_2Te_3 raffiné par fusion à zone à la température ambiante de 20°C (courbe supérieure) ou homogénéisé et raffiné par fusion à zone à la température ambiante de 400°C (courbe inférieure).

Fig. 2. — Diagramme d'équilibre du système d'alliages binaires Bi—Te [30].

Fig. 3. — Diagramme d' équilibre du système d'alliages pseudo-binaires Bi_2Te_3—Bi_2Se_3 [31].

Fig. 4. — Diagrammes thermodifférentiels des échantillons d'alliage Bi_2Te_3, coulés (*a*) et obtenus par pressage des poudres (*b*).

Fig. 5. — Diagrammes thermodifférentiels des échantillons d'alliage *N*, coulés (*a*) et obtenus par pressage des poudres (*b*).

Fig. 6. — Diagramme thermodifférentiel des échantillons d'alliage *P*, obtenus par pressage.

Fig. 7. — Micrographie d'un échantillon de Bi_2Te_3 après raffinage zonaire (× 70).

Fig. 8. — Micrographie d'un échantillon de Bi_2Te_3, raffiné zonaire et homogénéisé par recuit (× 70).

Fig. 9. — Micrographie d'un échantillon d'alliage *N* (× 70).

Fig. 10. — Micrographie d'un échantillon d'alliage *P* (× 70).

Fig. 11. — Variation de la conductivité électrique et du coefficient de force thermoélectromotrice en fonction des températures de frittage pour les comprimés de Bi_2Te_3, alliage *N* et alliage *P*.

BIBLIOGRAFIE

1. А. Ф. Иоффе, *Полупроводники в современной физике*, Изд. Акад. Наук СССР, Москва-Ленинград, 1954.
2. A. F. Ioffe, *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling*. Infosearch-London, 1957.
3. — *Полупроводниковые термоэлементы*. Изд. Акад. Наук СССР, Москва-Ленинград, 1960.
4. Л. С. Стильбанс, *Термоэлектрические явления*. Полупроводники в науке и технике, **I**, 113—132. Изд. Акад. Наук СССР, Москва-Ленинград (1957).
5. Е. А. Коленко, Л. С. Стильбанс, *Термоэлектрические холодильники*. Полупроводники в науке и технике, **II**, 217—298 (1959).
6. Е. К. Иорданишвили, *Физика твердого тела*, **I**, *4*, 654—656 (1959).
7. М. Штенбек, П. И. Баранский, Журнал технической физики, **XXVI**, *7* 1373—1388 (1956).
8. Е. К. Иорданишвили, *Исследование веществ и полупроводниковых термоэлементов для термоэлектрического охлаждения и генерирования электроэнергии*. Автореферат диссертации, Ленинград, 1961.
9. E. Miller, K. Komarek, I. Cadoff, Trans. of the Met. Soc. of AIME, **215**, dec., *6*, 883—887 (1959).
10. W. W. Scaulou, Physics and Chemistry of Solids, **8**, ian., 423—428 (1959).
11. Ф. И. Васенин, Журнал технической физики, **25**, *3*, 397—401 (1955).
12. П. П. Коноров, Журнал технической физики, **26**, *7*, 1400—1406 (1956).
13. Ф. И. Васенин, П. Т. Конвалов, Журнал технической физики, **26**, *7*, 1406—1 414 (1956).
14. J. Black, E. M. Conwell, L. Seigle, C. W. Spencer, Physics and Chemistry of Solids, **2**, 240—251 (1957).
15. T. C. Harman, B. Paris, S. E. Miller, H. L. Goering, Physics and Chemistry of Solids, **2**, *3*, 181—190 (1957).
16. D. A. Wright, Research, **XII**, *8—9*, 300—306 (1959).
17. J. R. Drabble, Physics and Chemistry of Solids, **5** *1—2*, 142—144 (1958).
18. Д. В. Гитсу, Г. А Иванов, Физика твердого тела, **2**, *7*, 1454—1476 (1960).
19. Г. Н. Гордякова, Журнал технической физики, **XXVIII**, *1*, 3—17 (1958).
20. Г. И. Шмелев, *Физика твердого тела* (Сборник статей). Изд. Акад. Наук СССР, I, 63—75 (1959).
21. Г. В. Кокош, С. С. Синани, Физика твердого тела, **II**, *6*, 1118—1124 (1960).
22. K. Šmirous, L. Štourač, Cehoslovaţkii fiziceskii jurnal, **10**, seria B, *9*, 659—662 (1960).
23. — *Proceedings of the International Conference on Semiconductor Physics*. Prague, 1960 (Section V. 5).
24. L. Štourač, *Cehoslovaţkii fiziceskii jurnal*, **9**, 717—720, *6* (1959).
25. A. Blankenberg, *Posibilităţi de valorificarea seleniului din Valorificarea elementelor rare şi disperse din minereuri*. Sesiunea tehnică-ştiinţifică, Baia-Mare, noiembrie, 1960.
26. Gh. Rosinger, M. Fruchter, M. Scumpu, G. Frumosu, V. Mercea, A. Moscovici, *Valorificarea metalelor însoţitoare din subprodusele metalurgiei neferoase*. I.D.T., Cercetări de metalurgie, *1*, 112—152 (1958).
27. N. Petrescu, M. Protopopescu, D. Drimer, Studii şi cercetări de metalurgie, **V**, *1*, 51—62 (1960).
28. C. Cleper, Studii şi cercetări de metalurgie, **VI**, *3*, 305—314 (1961).
29. M. Hansen, *Constitution of Binary Alloys*. Ed. Mc Graw. Hill. New York, 1958, 339—341.
30. Н. Х. Абрикосов, В. Ф. Банкина, Журнал неорганической химии, **III**, *3*, 659—667 (1958).
31. J. P. Mc Hugh, W. A. Tiller, Transaction of the Metallurgical Society of AIME, **215**, *4*, 651—655 (1959).

DISLOCAȚII ȘI MACLE ÎN MONOCRISTALE DE SILICIU OBȚINUTE PRIN METODA TOPIRII ZONARE

DE

V. RITTENBERG, B. DIDIV și P. ROMAN

1. INTRODUCERE

Creșterea monocristalelor de siliciu se efectuează cu ajutorul a două metode : tragerea din creuzet și topirea zonară fără creuzet. În afara defectelor punctuale și a impurităților, principalele imperfecțiuni din monocristalele de siliciu sînt dislocațiile și maclele ; de ele ne vom ocupa în cele ce urmează. Imperfecțiunile din monocristale crescute din creuzet au făcut obiectul mai multor lucrări stabilindu-se influența parametrilor de creștere asupra densității dislocațiilor [1]—[5], natura cristalografică a maclelor [1], [6] și blocarea dislocațiilor de către macle [3],[6]. Rezultatele esențiale ale acestor lucrări sînt următoarele :

a) Dislocațiile iau naștere nu ca un rezultat al creșterii propriu-zise, ci provin prin multiplicarea celor existente datorită tensiunilor termice din cristalul deja crescut.

b) Dacă germenele monocristalin pe care crește cristalul nu conține dislocații, atunci nici acesta din urmă nu conține dislocații chiar dacă tensiunile termice sînt neobișnuit de mari (oprirea tragerii, scoaterea cristalului din topitură, reintroducerea lui și continuarea tragerii).

c) Maclele se formează pe fețe (1,1,1) și străbat în general cristalul în întregime.

d) Maclele blochează o parte din dislocații determinînd uneori și îngrămădirea lor.

Pe baza acestor rezultate Dash [3] a stabilit o metodă de creștere a monocristalelor de siliciu fără dislocații.

În lucrarea de față se prezintă rezultatele cercetărilor efectuate asupra imperfecțiunilor din monocristalele de siliciu, obținute prin metoda topirii zonare. Diferența esențială dintre metoda tragerii din creuzet și cea a topirii zonare constă în prezența unor tensiuni termice mult mai

mari, care determină o creştere a densităţii dislocaţiilor cu cîteva ordine de mărime. A fost studiată influenţa mărimii densităţii dislocaţiilor din germene asupra celeia din cristalul crescut, interacţia dislocaţiilor cu maclele şi efectul tratamentului termic asupra ordonării dislocaţiilor.

2. REVELAREA IMPERFECŢIUNILOR

Pentru a revela dislocaţiile şi maclele, a fost folosită metoda coroziunii. Această metodă deşi dă numai o imagine bidimensională a imperfecţiunilor, prezintă avantajul că se pretează la studiul cristalelor cu un număr mare de defecte, cum sînt cele obţinute prin metoda topirii zonare. În cursul experienţelor au fost examinate monocristale de 30—100 ohm cm, de tip p, cu un diametru de 5—11 mm, obţinute prin creştere fără rotire în vid după direcţia $<1,1,1>$ viteza de deplasare a zonei, fiind 1 mm/minut. Probele de dimensiuni variind după necesităţi au fost şlefuite şi lustruite mecanic după care au fost lustruite chimic într-un amestec de 1 parte HF (48%) şi 3 părţi HNO_3(70%) timp de 80 s cu şi fără amestec la temperatura camerei. După lustruire probele au fost corodate în amestecul Dash [3],[7],[8]: 1 parte HF (48%), 3 părţi HNO_3 (70%) şi 12 părţi CH_3COOH glacial timp de 2—16 ore.

3. ASPECTUL GENERAL AL DISTRIBUŢIEI DISLOCAŢIILOR ŞI MACLELOR

Spre deosebire de monocristalele obţinute prin tragere din creuzet, monocristalele obţinute prin metoda topirii zonare prezintă o distribuţie omogenă a dislocaţiilor, atît în secţiune transversală cît şi în secţiune longitudinală densitatea dislocaţiilor fiind practic aceeaşi pentru cele două secţiuni. În figura 1 este arătată secţiunea transversală dintr-un monocristal corodat pentru revelarea dislocaţiilor.

Se poate observa distribuţia dezordonată a dislocaţiilor, acestea părăsind planurile de alunecare prin urcare. Cercurile ce se intersectează în centrul fotografiei nu sînt legate de prezenţa imperfecţiunilor, fiind legate de mecanismul de corodare propriu-zis. Într-adevăr, aceleaşi cercuri apar numai după lustruirea chimică fără amestec, ele dispărînd în cazul lustruirii cu amestec. *Microdiscuri* asemănătoare au fost observate de către Pandeya şi Tolansky [9] la suprafaţa diamantelor naturale şi ei au emis ipoteza că microdiscurile apar datorită bulelor de gaz ce se degaje la coroziune, bulele oprind temporar reacţia pînă ce părăsesc suprafaţa cristalului. Observarea microdiscurilor la corodarea siliciului este un argument care pledează pentru mecanismul propus de Pandeya şi Tolansky.

Maclele se observă mult mai rar în monocristalele obţinute prin topire zonară, decît în cele obţinute prin tragere din creuzet. Uneori numai capătul impur al cristalului prezintă o structură lamelară, ca cea arătată în figura 2. Această observaţie ne-a condus la ipoteza că apariţia maclelor este condiţionată în special de prezenţa impurităţilor. Pentru a verifica această ipoteză s-a luat un ac de gămălie şi s-a înmuiat în apă. Vîrful acului a fost apoi pus în contact cu o porţiune dintr-o bară de

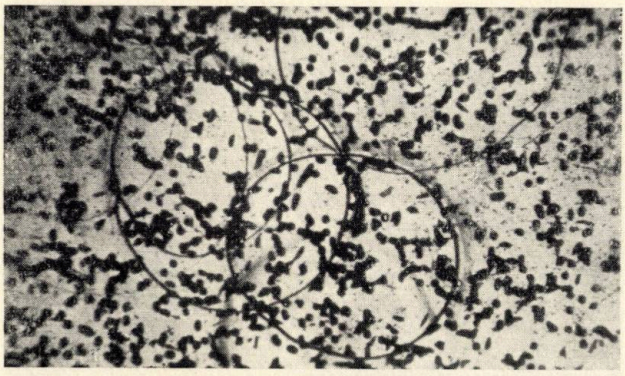


Fig. 1. — Secțiune transversală dintr-un monocristal de siliciu corodată pentru revelarea dislocațiilor. Mărire : 135.

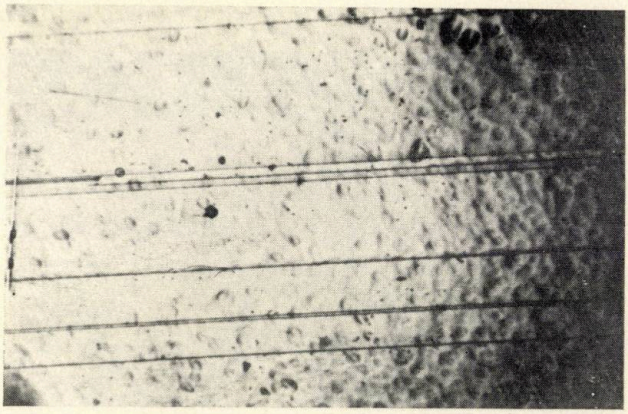


Fig. 2. — Structură lamelară în dreptul capătului impur a monocristalului. Mărire : 20.

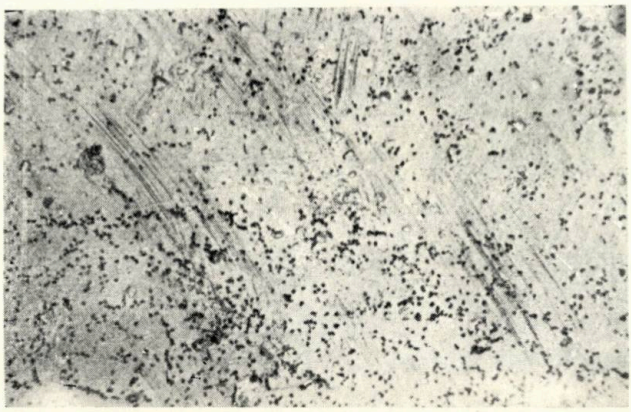


Fig. 4. — Dislocații în porțiunea de cristal din vecinătatea locului de pornire a primei zone.
Densitatea dislocațiilor din germene 120 000 pe cm², din cristal 40 000 pe cm². Mărire : 40.

Fig. 5. — Dislocații în porțiunea de cristal din vecinătatea locului de pornire a primei zone. Densitatea aparentă de dislocații din germene 10 000 pe cm², densitatea de dislocații din cristal 40 000 pe cm². Mărire : 135.

siliciu ce urma să fie zonată pînă ce s-a observat o mică pată de rugină. Bara a fost apoi introdusă în instalație și s-a făcut o trecere a zonei topite. În locul marcat a crescut o maclă.

4. INFLUENȚA DENSITĂȚII DE DISLOCAȚII DIN GERMENE ASUPRA CELEIA DIN CRISTALUL CRESCUT

Rolul decisiv a perfecțiunii germenului în creșterea monocristalelor de siliciu fără dislocații prin metode Dash ne-a determinat să urmărim importanța germenului și în cazul topirii zonare. În acest scop, a fost crescut un monocristal de 8 mm diametru cu un germene ce avea inițial 40 000 dislocații pe cm^2. S-a decupat apoi din cristal o secțiune longitudinală ce cuprindea în centrul ei locul de pornire a zonei. Secțiunea astfel decupată a fost apoi corodată, pentru revelarea dislocațiilor. După corodare suprafața cristalului prezenta la privire cu ochiul liber două regiuni foarte distincte (fig. 3), linia de demarcație dintre cele două regiuni reprezentînd interfaza solid-lichid în dreptul primei zone. Forma interfazei a fost ulterior verificată prin alte două metode, una bazată pe corodarea selectivă a siliciului ce conține oxigen și care va fi expusă mai departe și metoda clasică care constă în dotarea siliciului și observarea joncțiunii astfel formată prin corodare. În acest scop, o pastilă de siliciu puternic dotată cu fosfor (concentrație $10^{17}cm^{-3}$) a fost introdusă între germenele de tip p și bara de zonat, făcîndu-se o trecere a zonei topite. O secțiune longitudinală identică cu cea descrisă mai sus, a fost decupată din monocristal, șlefuită mecanic și corodată timp de 40 secunde într-un amestec de HF (48%) și 0,1% HNO_3 (70)% [10]. Suprafața cristalului prezenta după corodare două regiuni distincte, linia de demarcație fiind aceeași cu cea observată la corodarea pentru revelarea dislocațiilor. La cercetarea sub microscopul metalografic s-a observat că cele două regiuni (fig.4) prezintă densități de dislocații foarte diferite : densitatea de dislocații din germene era de 120 000 pe cm^2 în timp ce cea din cristalul crescut era cea obișnuită de 40 000 pe cm^2.

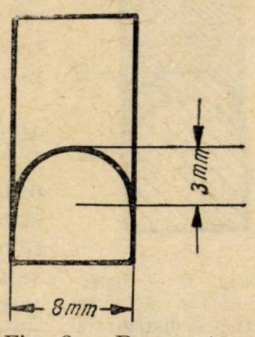


Fig. 3. — Reprezentare schematică a interfazei solid lichid în dreptul primei zone.

Triplarea numărului de dislocații din germene poate fi explicată prin multiplicarea lor datorită tensiunilor termice mari ce iau naștere la formarea primei zone. Tranziția dintre cele două regiuni este abruptă întrucît dislocațiile din germene se găsesc în special sub formă de bucle și nu străbat cristalul de-a lungul, cum este cazul de obicei la monocristalele obținute prin tragerea din creuzet.

Pentru a verifica concluzia experienței de mai sus și anume independența densității dislocațiilor din monocristal de cea din germene, s-a crescut un cristal identic cu cel din experiența precedentă dar avînd ca germene un monocristal obținut prin tragere din creuzet.

Densitatea dislocaţiilor din germene era mai mică de 10 000 pe cm^2 şi era de bănuit că densitatea dislocaţiilor nu avea să crească prea mult la formarea primei zone, deoarece precipitarea oxigenului de-a lungul liniilor de dislocaţii duce la imobilizarea lor.

O secţiune longitudinală din monocristal a fost corodată timp de 4 ore, după care la examinare cu ochiul liber se puteau observa din nou cele două regiuni. La examinarea sub microscopul metalografic s-a putut observa o linie foarte bine conturată care indică interfaza (fig. 5). După cum s-a verificat această linie nu apare datorită lustruirii ci datorită corodantului Dash care atacă cu viteze diferite siliciul ce conţine oxigen (obţinut prin tragere din creuzet) şi cel fără oxigen (obţinut prin topire zonară).

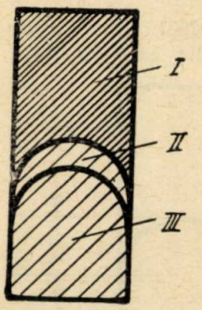


Fig. 6. — Reprezentare schematică a distribuţiei dislocaţiilor din vecinătatea locului de pornire a primei zone.

Densitatea de dislocaţii din cristal a fost tot de 40 000 pe cm^2. Ţinînd seama de observaţia lui Logan şi Peters [11] că dislocaţiile de-a lungul cărora a precipitat oxigen se revelează mai greu decît celelalte, secţiunea studiată a fost lăsată peste noapte în corodant pentru a revela dislocaţiile din germene. În figura 6 care reprezintă schematic rezultatul corodării se pot observa trei regiuni: partea zonată cu gropiţe de coroziune de 100 μ delimitate prin interfaza solid lichid de a doua regiune groasă de 0,5 mm cu o densitate de dislocaţii de 20 000 pe cm^2 şi cu gropiţe de coroziune de 40 μ după care urmează o a treia regiune cu 10 000 dislocaţii pe cm^2 şi cu gropiţe de 10 μ.

Este probabil ca dislocaţiile din regiunea a doua care corespund gropiţelor de dimensiune intermediară să apară prin multiplicare, oxigenul neavînd timp să le acopere complet.

Din experienţele descrise rezultă că densitatea dislocaţiilor din monocristalele de siliciu obţinute prin metoda topirii zonare nu depinde de cea din germene.

5. INTERACŢIUNEA DINTRE MACLE ŞI DISLOCAŢII

Blocarea dislocaţiilor de către macle a fost observată printre alţii de Whelan [12] la oţel, Wernick [13] la stibiu, Dash [3] şi Milvidski [6] la siliciu obţinut prin tragere din creuzet. Acelaşi fenomen a fost observat şi de noi, însă numai de-a lungul unor porţiuni ale maclei. În figura 7 se poate observa diferenţa dintre densităţile de dislocaţii de o parte şi de alta ale maclei.

Un fapt remarcabil este forma perfect simetrică faţă de maclă a celor mai multe gropiţe de coroziune corespunzătoare dislocaţiilor blocate pe maclă, după cum se poate vedea în figura 8. Această observaţie contrastează cu datele din lucrările amintite [6], [18] în care gropiţele de coroziune se găsesc foarte aproape de maclă fără să fie aşezate simetric. Pentru a verifica dacă observaţia noastră nu este un efect al corodării propriu-zise s-au făcut corodări de numai 45 minute cu rezultate identice.

Fig. 7. — Blocarea dislocaţiilor de către maclă. Mărire ; 135.

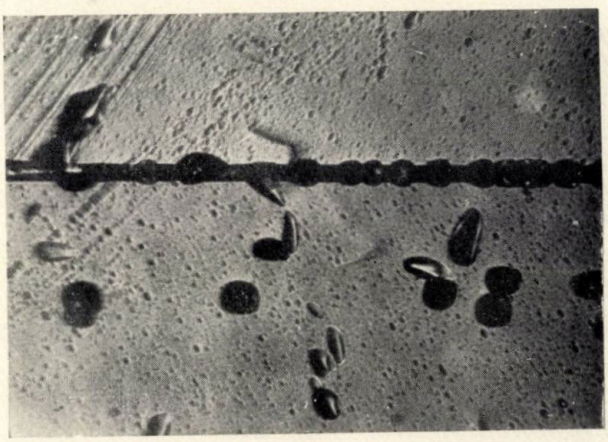


Fig. 8. — Gropiţe de coroziune dispuse simetric faţă de maclă. Mărire : 280.

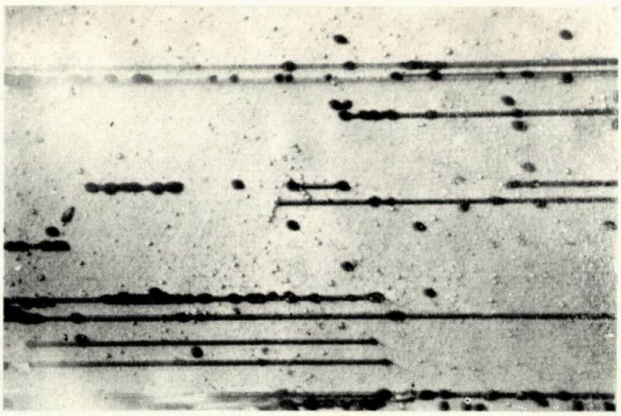


Fig. 9. — Gropiţe de coroziune la capetele maclelor. Mărire : 135.

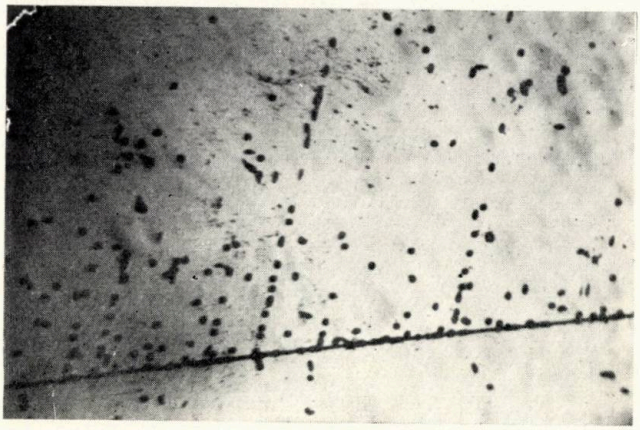


Fig. 10. — Dislocaţii îngrămădite în dreptul unei macle. Mărire : 135.

Am fost astfel conduși la concluzia existenței pentru anumite dislocații a unor poziții de echilibru de-a lungul maclei, această concluzie a fost întărită de faptul că un tratament termic de 14 ore la 1350°C urmat de altul de 20 ore la 1200°C lasă gropițele în poziție simetrică pe maclă.

Examinînd structura lamelară arătată în figura 2 am observat că la capătul maclelor întrerupte se găsesc gropițe de coroziune.

Pentru a vedea dacă aceasta este situația generală, s-a corodat o secțiune transversală (fig. 9) dintr-o bară de siliciu policristalină obținută prin sugere din creuzet [14] în care era de bănuit că se găsesc multe macle. După cum se vede, în general, la capătul maclelor se observă o gropiță de coroziune.

Gropița de coroziune nu este determinată de regiunea de tensiuni interne de la capătul maclei, întrucît pe de o parte, două corodări consecutive nu duc totdeauna la apariția unei gropițe în dreptul sfîrșitului aceleiași macle iar pe de altă parte, există unele capete de macle fără dislocații. Deoarece o maclă întreruptă reprezintă de fapt o structură lamelară formată dintr-un număr par de macle, este probabil ca gropițele de coroziune să corespundă unor dislocații formate în regiunea de cristal din această structură lamelară, care au ajuns prin alunecare la capătul ei și sînt blocate de regiunea de tranziție care corespunde schimbării de orientare dintre structura lamelară și restul monocristalului.

6. DISLOCAȚII ÎNGRĂMĂDITE

În cazul deplasării sub acțiunea unei tensiuni de forfecare a unui șir de dislocații paralele într-un plan de alunecare, la întîlnirea unui obstacol (dislocație blocată, maclă sau frontieră intercristalină) are loc o îngrămădire a dislocațiilor.

Astfel de îngrămădiri au fost observate la alamă α [15—17], la zinc [18] și la siliciu [3],[6],[19]. Mai multe șiruri de dislocații îngrămădite în dreptul aceleași macle au fost observate și de noi (fig. 10). Am profitat de prezența mai multor șiruri cu un număr relativ mic de dislocații îngrămădite pe aceeași maclă pentru a compara datele experimentale cu teoria lui Eshelby, Frank și Nabarro [20]. Să considerăm un șir de $n+1$ dislocații paralele cu axa z avînd același vector Burgers deplasîndu-se sub acțiunea unei tensiuni de forfecare τ_0 în planul de alunecare $y = 0$ (fig. 11). Dislocația din capul șirului numită dislocație lider este blocată de peretele din planul $x = 0$ (în cazul nostru macla) determinînd în urma repulsiei dintre dislocații oprirea și celorlalte dislocații, astfel că se realizează o distribuție de echilibru a lor. Dacă notăm prin x_i poziția celei de-a i-a dislocație din șir (dislocația lider avînd $i = 0$), pozițiile de echilibru sînt date de rădăcinile ecuației

$$f(x) = 0 \tag{1}$$

unde funcția $f(x)$ verifică ecuația

$$A\frac{df^2}{dx^2} + 2\left(\frac{A}{x} - \tau_0\right)\frac{df}{dx} + \frac{n-1}{x}f = 0, \tag{2}$$

în care

$$A = \frac{\mu b}{2\pi}\left(\cos\psi + \frac{1}{1-\sigma}\sin\psi\right), \tag{3}$$

unde μ este modulul de forfecare, σ factorul lui Poisson, b mărimea vectorului Burgers iar ψ unghiul dintre linia de dislocaţie şi vectorul Burgers. Ecuaţia (2) a fost stabilită în ipoteza că asupra fiecărei dislocaţii acţionează celelalte dislocaţii şi tensiunea de forfecare τ_0 tensiunile produse de ansamblul perete-dislocaţie lider fiind substituite prin tensiunile produse numai de dislocaţie lider fiind presupusă blocată în origine. Soluţia aproximativă a ecuaţiei (1) este atunci:

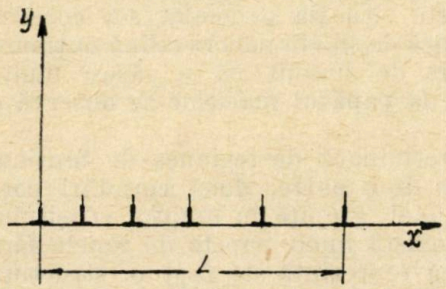


Fig. 11. — Reprezentare schematică a dislocaţiilor îngrămădite.

$$x_i = \frac{Aj_i^2}{8n\tau_0}, \tag{4}$$

în care j_i este rădăcina de ordinul i a funcţiei Bessel $J_1(x)$. Notînd prin L lungimea segmentului pe care sînt îngrămădite dislocaţiile şi ţinînd seama că pentru $i > 3$ avem în bună aproximaţie $j_i \approx \pi i$, din relaţia (4) rezultă

$$L = \frac{A\pi^2 n}{8\tau_0}. \tag{5}$$

Înlocuind expresia (5) în relaţia (4) găsim

$$x_i = \frac{Lj_i^2}{\pi^2 n^2}. \tag{6}$$

Pînă acum comparaţia între teorie şi experienţă a fost făcută în cazul unor şiruri cu un număr mare de dislocaţii la alamă α, zinc şi siliciu. Verificîndu-se liniaritatea relaţiei valabilă pentru i mare

$$\sqrt{x_i} = \text{const. } i. \tag{7}$$

Datorită numărului mare de dislocaţii îngrămădite în şirurile examinate, poziţiile dislocaţiilor din vecinătatea liderului nu au putut fi măsurate, astfel că în acest domeniu teoria nu a putut fi verificată.

În experienţele noastre am considerat trei şiruri de dislocaţii conţinînd 8,10 respectiv 12 dislocaţii îngrămădite pe aceeaşi maclă şi am calculat raportul $y_i = \frac{n^2\pi^2 x_i}{Lj_i^2}$ teoretic egal cu unitatea pentru diferiţi i.

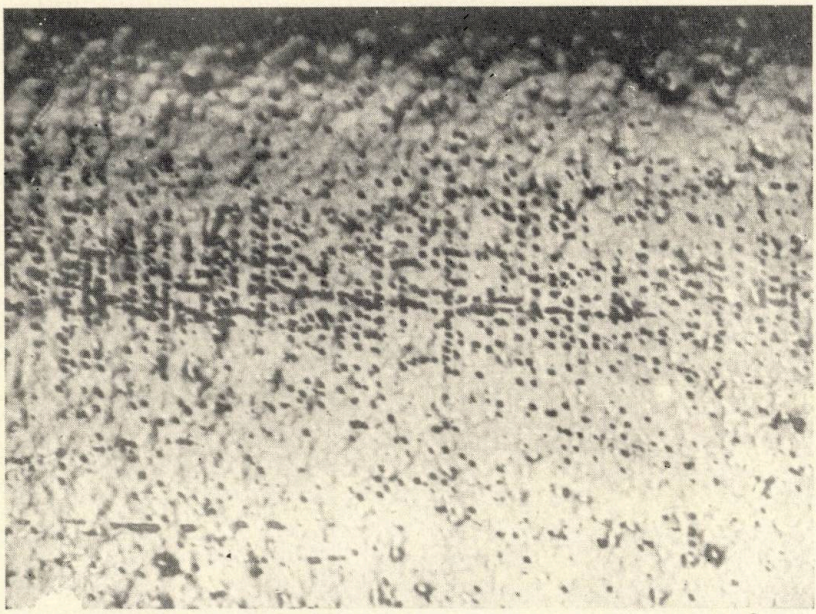


Fig. 12. — Poligonizarea dislocațiilor în urma unei recoaceri de 14 ore la 1350°.

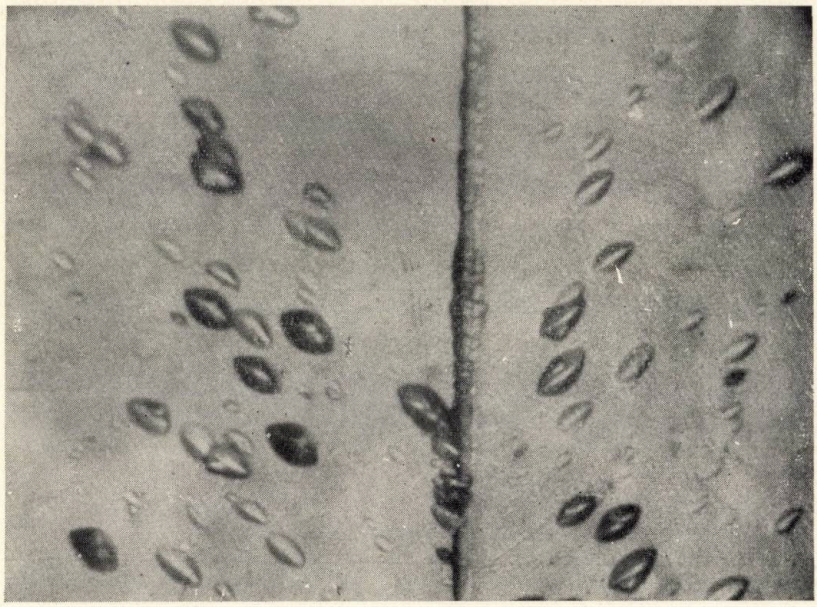


Fig. 13. — Gropițe de coroziune corespunzătoare unor dilocații paralele de o parte și de alta a unei macle. Mărire : 280.

Valorile medii pentru cele trei șiruri considerate se pot vedea în tabela 1. După cum se vede pentru dislocațiile din vecinătatea liderului teoria nu mai verifică datele experimentale; mai exact, dislocațiile se găsesc mai departe de perete decît prevede teoria. Am încercat de aceea să corectăm teoria lui Eshelby, Frank și Nabarro presupunînd că asupra fiecărei dislocații acționează celelalte dislocații și tensiunea de forfecare τ_0 dar că ansamblul perete-dislocație lider acționează atît prin tensiunea dată de dislocație lider cît și printr-o tensiune suplimentară $\frac{\alpha}{x^2}$ unde α este o constantă ce urmează să fie determinată experimental. Termenul corectiv a fost ales de această formă întrucît el reprezintă cel de-al doilea termen în dezvoltarea multipolară care dă tensiunile elastice din jurul unei imperfecțiuni liniare [21]. Cu tensiunea suplimentară de corecție ecuația (2) devine

$$A\frac{d^2f}{dx^2}+2\left(\frac{A}{x}+\frac{\alpha}{x^2}-\tau_0\right)\frac{df}{dx}+\frac{n-1}{x}f=0 \tag{8}$$

Vom integra în mod aproximativ ecuația (8) notînd $\bar{\tau}_0(x)=\tau_0-\frac{\alpha}{x^2}$, presupunînd $\bar{\tau}_0$ constant la integrare și ținînd seama de dependența de x doar în rezultat. Se obține atunci

$$x_i=\frac{Aj_i^2}{8n\left(\tau_0-\frac{\alpha}{x_i}\right)}. \tag{9}$$

Determinînd din datele experimentale $\alpha=5{,}5$ dine cm^{-1}, am calculat raportul conectat $y_{i_{cor}}=\frac{\pi^2n^2x_i}{Lj_i^2}-\frac{4n\alpha}{j_i^2}$; pentru diferiți i rezultatele se pot vedea în tabela 1. Se observă o îmbunătățire a acordului

Tabela 1

i	1	2	3	4	5
y_i	3,4 ±0,6	1,95±0,1	1,41±0,13	1,18±0,06	1,07±0,09
$y_{i_{cor}}$	0,88±0,6	1,5 ±0,1	1,28±0,3	1,1 ±0,07	1,05±0,08
i	6	7	8	9	10
y_i	0,94±0,06	0,96±0,05	0,99±0,22	1±0,01	1±0,02
$y_{i_{cor}}$	0,94±0,06	0,96±0,05	0,99±0,22	1±0,01	1±0,02

dintre teorie și experiență. În concluzie, teoria lui Eshelby, Frank și Nabarro prezice corect pozițiile dislocațiilor cu $i>5$ dar pentru dislocațiile mai apropiate teoria trebuie corectată ca mai sus.

7. EFECTUL TRATAMENTULUI TERMIC ASUPRA DISTRIBUŢIEI DISLOCAŢIILOR

Influenţa tratamentului termic asupra distribuţiei dislocaţiilor din monocristalele de siliciu a fost studiată de Patel [19] şi Vogel [22] pe monocristale încovoiate avînd o densitate de dislocaţii între 10^6 şi 10^7 pe cm^2 observîndu-se poligonizarea dislocaţiilor, dacă acestea au fost produse prin alunecare pe plane paralele. În cazul alunecării pe plane încrucişate existenţa barierelor Cottrell-Lomer împiedică poligonizarea. Este interesant de văzut dacă la densităţi mai mici de dislocaţii poligonizarea are loc. În acest scop o probă monocristalină de siliciu cu o densitate de dislocaţie de $5 \cdot 10^4$ pe cm^2 a fost recoaptă timp de 14 ore la 1350° C în aer. Pe o porţiune a suprafeţei probei s-a observat poligonizarea dislocaţiilor aşa cum se poate vedea în figura 12. Distanţa medie dintre pereţii de dislocaţii este de 35 μ. O recoacere ulterioară de 20 ore la 1200°C a dus la mărimea suprafeţei în care a avut loc poligonizarea fără ca aceasta să cuprindă însă tot cristalul.

În acelaşi timp cu poligonizarea s-a observat o îndreptare a dislocaţiilor individuale şi aşezarea lor paralel cu o direcţie privilegiată, această observaţie a fost făcută pe baza formei gropiţelor de coroziune care arată ca în figura 13.

Primită la redacţie la data de 7 decembrie 1961

ДИСЛОКАЦИИ И ДВОЙНИКИ В МОНОКРИСТАЛЛАХ КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЗОННОЙ ПЛАВКИ

РЕЗЮМЕ

Дислокации и двойники были выделены сцеплением.

На поверхности кремния, полированного без встряхивания, были замечены микродиски, аналогичные микродискам, обнаруженным Пандеем и Толанским на поверхности природных алмазов.

Распределение дислокаций в исследуемых монокристаллах является однородным как в поперечном, так и в продольном сечении, плотность же дислокаций остается практически одинаковой.

Было доказано, что появление пластинчатых структур в конечном участке монокристаллов обусловлено присутствием примесей.

Выращиванием монокристаллов при помощи зародышей с различной плотностью дислокации было установлено, что плотность дислокации монокристалла не зависит от плотности дислокации зародыша.

Был проверен эффект блокировки дислокации двойниками и было замечено, что для некоторых определенных дислокаций существуют равновесные положения вдоль двойника.

Присутствие ямок травления на краях двойников, оканчивающихся внутри монокристалла, было связано с дислокациями, образовавшимися внутри пластинчатой структуры сростков.

Была проверена теория Эшельби, Франка и Набарро, касающаяся блокированных дислокаций, и было найдено, что для объяснения позиции дислокаций, расположенных вблизи лидера, необходимо внесение поправочного термина.

В результате 14-часовой термической обработки при температуре 1350°С была замечена полигонизация дислокаций и ориентировка неполигонизированных дислокаций параллельно предпочтительному направлению.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Поперечное сечение монокристалла кремния, корродированное для обнаружения дислокаций. Увеличение: × 135.

Рис. 2. — Пластинчатая структура загрязненного конца монокристалла. Увеличение: × 20.

Рис. 3. — Схематическое изображение промежуточной фазы твердое тело — жидкость против первой зоны.

Рис. 4. — Дислокации на участке кристалла, соседнем с местом, откуда начинается первая зона. Плотность дислокаций зародышей: 120 000 /см²; плотность дислокаций кристаллов: 40 000/см². Увеличение: × 40.

Рис. 5. — Дислокации на участке кристалла по соседству с местом , откуда берет начало первая зона. Кажущаяся плотность дислокаций зародышей: 10 000/см²; кажущаяся плотность дислокаций кристалла: 40 000/см². Увеличение: × 135.

Рис. 6. — Схематическое изображение распределения дислокаций по соседству с местом, где начинается первая зона.

Рис. 7. — Блокирование дислокаций сростком. Увеличение: ×135.

Рис. 8. — Ямки травления, симметрично расположенные по отношению к сростку. Увеличение: ×280.

Рис. 9. — Ямки травления на концах сростков. Увеличение: × 135.

Рис. 10. — Нагромождение дислокаций у сростка. Увеличение: × 135.

Рис. 11. — Схематическое изображение нагромождения дислокаций.

Рис. 12. — Полигонизация дислокаций в результате 14-часового отжига при 1 350°.

Рис. 13. — Ямки травления, соовтветствующие дислокациям, параллельным двойнику по обе его стороны. Увеличение: ×280.

DISLOCATIONS ET MACLES DANS LES MONOCRISTAUX DE SILICIUM OBTENUS PAR LA MÉTHODE DE LA ZONE FONDUE

RÉSUMÉ

Les dislocations et les macles ont été mises en évidence par corrosion.

Les auteurs ont observé à la surface du silicium, poli sans agitation, des microdisques semblables à ceux observés par Pandeya et Tolansky à la surface des diamants naturels.

La distribution des dislocations dans les monocristaux étudiés était homogène tant dans la section transversale que dans la section longitudinale, la densité de dislocations étant pratiquement la même.

Ils ont démontré que l'apparition des structures lamellaires dans la portion finale des monocristaux est régie par la présence des impuretés.

En faisant croître des monocristaux par des germes de différentes densités de dislocations, ils ont établi que la densité de dislocations du monocristal ne dépend pas de celle du germe.

Ils ont vérifié l'effet du blocage des dislocations par les macles et ont constaté aussi que pour certaines dislocations il y a des positions d'équilibre le long de la macle.

La présence de piqûres de corrosion à l'extrémité des macles qui se terminent à l'intérieur du monocristal a été rattachée aux dislocations à l'intérieur de la structure lamellaire des macles.

Ils ont vérifié la théorie d'Eshelby, de Frank et de Naborro concernant les dislocations bloquées, et ils ont trouvé qu'un terme correctif est nécessaire pour expliquer la position des dislocations qui se trouvent près du leader.

Un traitement thermique de 14 heures à 1350°C leur a permis d'observer la polygonalisation des dislocations et le redressement des dislocations non polygonalisées, parallèlement à une direction privilégiée.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Section transversale d'un monocristal de silicium obtenue par corrosion ; × 135.

Fig. 2. — Structure lamellaire dans la portion finale d'un monocristal ; × 20.

Fig. 3. — Représentation simplifiée de l'interphase solide-liquide à hauteur de la première zone.

Fig. 4. — Dislocations dans la portion du monocristal à proximité de l'endroit où s'amorce la première zone. La densité des dislocations dans le germe était de 120 000 par cm^2, dans le cristal de 40 000 cm^2 ; × 40.

Fig. 5. — Dislocations dans la portion du cristal à proximité de l'endroit où s'amorce la première zone. La densité apparente des dislocations dans le germe était de 10 000 par cm^2, dans le cristal de 40 000 par cm^2 ; × 135.

Fig. 6. — Représentation simplifiée de la distribution des dislocations à proximité de l'endroit où s'amorce la première zone.

Fig. 7. — Blocage des dislocations, par une macle ; × 135.

Fig. 8. — Piqûres de corrosion symétriques par rapport à la macle ; × 280.

Fig. 9. — Piqûres de corrosion aux extrémités des macles ; × 135.

Fig. 10. — Dislocations accumulées devant une macle ; × 135.

Fig. 11. — Représentation simplifiée des dislocations accumulées.

Fig. 12. — Polygonalisation des dislocations par un recuit de 14 heures à 1350°C.

Fig. 13. — Piqûres de corrosion correspondant à des dislocations parallèles de part et d'autre d'une macle ; × 280.

BIBLIOGRAFIE

1. E. BILLIG, Proc. Roy Soc. A., *235*, 37 (1956).
2. F. D. ROSSI, R.C.A. Review, **19**, 348 (1958).
3. W. C. DASH, J. Appl. Phys, **30**, 459 (1959).
4. P. PENNING, Phil. Res. Repts., **13**, 79 (1958).

5. E. Iu. KOKORIS, *Rost kristallov.* **II** Izd. Akad. Nauc. S.S.S.R., Moscova, 1959.
6. M. G. MILVIDSKI, L. V. LAINER, Fig. Tv. Tela, **3**, 289 (1961).
7. V. RITTENBERG, I. SCHITEANU, Studii și cercetări de metalurgice **5**, 159 (1960).
8. G. GREGER, zsf. Phys. Chem., **22**, 313 (1959).
9. D. C. PANDEYA, S. TOLANSKY, Proc. Phys. Soc., **78**, 12 (1961).
10. C. S. FULLER, J. A. DITZENBERGER, J. Appl. Phys., **27**, 544 (1956).
11. R. A. LOGAN, J. PETERS, J. Appl. Phys., 28, 1419 (1957).
12. M. J. WHELAN, P. B. HIRSH, R. W. HORNE, Proc. Roy. Soc. A **240**, 524 (1957).
13. J. H. WERNICK, J. Appl. Phys., 29, 1013 (1958).
14. K. NACHMAN, V. RITTENBERG, *Metalurgia semiconductorilor.* Bibl. anal. rom. sov., seria tehnică, *77—78*, 115 (1960).
15. P. A. JACQUET, Compt. Rend., **237**, 1248 (1953).
16. P. A. JACQUET, Acta. Met., **2**, 752 (1954).
17. B. A. BILBY, A. R. Entwiale Acta Met., **4**, 257 (1956).
18. J. J. GILMAN, Trans. Am. Inst. Min. and Met. Engrs., **206**, 998 (1956).
19. J. R. PATEL, J. Appl. Phys., **29**, 170 (1958).
20. J. D. ESHELBY, F. C. FRANK, F. R. N. Nabarro. Phil. Mag., **42**, 351 (1951).
21. W. T. READ, *Dislocations in cristals.* Mc. Graw Hill, New York, 1953 (Anexă).
22. F. L. VOGEL, Acta Met., **6**, 1013 (1958).

STUDIUL DISTRIBUȚIEI IMPURITĂȚILOR ÎNTR-UN LINGOU DE MATERIAL SEMICONDUCTOR PORNIND DE LA O PASTILĂ DOTATĂ, PRIN TOPIRE ZONARĂ REPETATĂ, CU APLICAȚII LA DOTAREA SILICIULUI

DE

B. DIDIV, V. RITTENBERG și P. ROMAN

1. INTRODUCERE

Dotarea materialelor semiconductoare cu elemente active electric din grupele III și V folosind metoda topirii zonare, se realizează prin două variante principale :

— dotarea primei zone cu impuritatea dorită și extinderea ei pe lungimea lingoului prin deplasarea zonei topite ca urmare a efectului de segregație [1],[2],[3], și

— dotarea din fază gazoasă care se realizează prin deplasarea zonei topite de-a lungul lingoului, acesta aflîndu-se într-un mediu gazos, care conține vapori sau combinații volatile ușor discociabile ale impurității date precum și un gaz de transport inert [4].

Prima variantă este aplicabilă îndeosebi pentru impurități nevolatile al căror coeficient de segregație este mai mic de valoarea 0,01, întrucît în aceste condiții distribuția obținută după o trecere a zonei dată de expresia

$$c(x) = k \cdot C_0 \cdot e^{-\frac{kx}{e}}$$

este practic constatată pe o lungime a lingoului de 12—15 lungimi de zonă. Pentru impurități volatile al căror coeficient de segregație este mai mare ca valoarea amintită mai sus, apare o descreștere a concentrației cu distanța față de prima zonă.

A doua variantă are un domeniu mai larg de aplicație, însă prezintă dificultăți legate de obținerea unor tensiuni de vapori controlate.

În lucrarea de faţă, s-a studiat posibilitatea aplicării primei variante pentru dotarea materialelor semiconductoare prin metoda topirii zonare în vid cu elemente volatile, presupunîndu-se că repetarea trecerii zonei topite va diminua scăderea concentraţiei de-a lungul lingoului. De asemenea, s-a avut în vedere că scăderea concentraţiei poate fi compensată şi prin realizarea preliminară în lingou a unor zone dotate situate la distanţe adecvate după care să se efectueze procesul de topire zonară repetată.

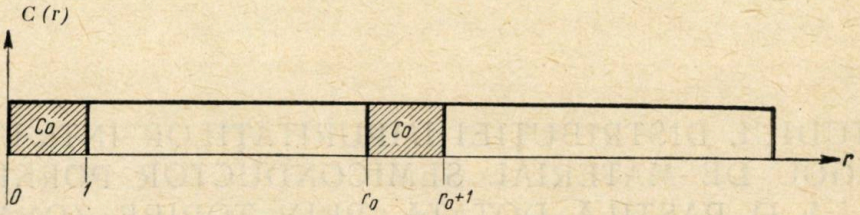


Fig. 1. — Reprezentarea schematică a poziţiei pastilelor.

În cele ce urmează, vom numi pastile atît prima cît şi celelalte zone dotate.

Acest studiu s-a aplicat la dotarea siliciului cu fosfor.

2. REZOLVAREA ECUAŢIILOR DE DISTRIBUŢIE A IMPURITĂŢILOR PRIN TOPIRE ZONARĂ REPETATĂ ÎN LINGOURI CE CONŢIN PASTILE DOTATE

Să considerăm un lingou semiinfinit al cărui diametru îl notăm cu d (fig. 1)

Presupunînd că pastilele dotate au diametrul d şi lungimea l, problema care ne-am pus-o în introducere se reduce la rezolvarea ecuaţiilor de distribuţie a impurităţilor prin topire zonară repetată, avînd următoarele distribuţii iniţiale

$$C(r) = \begin{cases} 0 \text{ ptr. } r < r_0, \\ C_0 \text{ ptr. } r_0 \leqslant r \leqslant r_0 + 1, \\ 0 \text{ ptr. } r_0 + 1 < r, \end{cases} \tag{1a}$$

$$C(r) = \begin{cases} C_0 \text{ ptr. } 0 \leqslant r \leqslant 1, \\ 0 \text{ ptr. } 1 < r. \end{cases} \tag{1b}$$

S-a ales coordonata $r = \dfrac{x}{l}$ pentru ca în ecuaţia distribuţiei impurităţilor să existe numai coeficienţi adimensionali.

Folosind această variabilă ecuaţia se scrie [5]

$$\frac{dC_n(r)}{dr} + \alpha C_n(r) = kC_{n-1}(r+1), \tag{1}$$

unde :

$C_n(r)$ = concentrația impurității în punctul $r = \frac{x}{l}$ după n treceri ale zonei topite,

k = coeficientul de segregație.

Coeficientul α este dat de expresia :

$$\alpha = \left(k + \frac{k_1 \cdot l}{v}\right) \tag{2}$$

și rezultă din faptul că se ține seamă de evaporarea impurității din faza lichidă la topirea zonară în vid ; l este lungimea zonei, v viteza de deplasare a ei, iar k_1 un coeficient care exprimă viteza de evaporare a impurității, a cărui expresie va fi precizată în secțiunea 3.

Forma soluției ecuației (1) pentru cazul general s-a dedus prin metoda inducției. Distribuția inițială considerată în primul rînd a fost cea descrisă de relațiile (1a).

S-a stabilit că forma soluției generale în aceste condiții trebuie să fie

$$C_n^1(r)/k^n \cdot C_0 = B^n - e^{-\alpha[(r-r_0)+n]} \cdot \sum_{j=0}^{n-1} B_j^n \cdot [(r-r_0)+n]^j \tag{3}$$

pentru

$$(r_0 - n) \leqslant r \leqslant (r_0 - n) + 1, \tag{3a}$$

cu condiția la limită

$$C_n^1(r)\big|_{r=r_0-n} = 0 \tag{3b}$$

și

$$C_n^2(r)/k^n C_0 = e^{-\alpha[(r-r_0)+n]} \cdot \sum_{j=0}^{n-1} A_j^n [(r-r_0)+n]^j \tag{4}$$

pentru

$$(r_0 - n) + 1 \leqslant r \tag{4a}$$

cu condiția la limită

$$C_n^2(r)\big|_{r=(r_0-n)+1} = C_n^1(r)\big|_{r=(r_0-n)+1}. \tag{4b}$$

Determinarea coeficienților din ecuațiile (3) și (4) se face prin introducerea soluțiilor în ecuația (2) și identificarea coeficienților, precum și prin folosirea condițiilor la limită.

Astfel s-a obținut :

$$B^n = \frac{1}{\alpha^n} \; ; \qquad B_j^n = \frac{1}{j\,! \cdot \alpha^{n-j}} \tag{3c}$$

$$A_j^n = \frac{A_0^{n-j}}{j\,!} \tag{4c}$$

unde A_0^{n-j} se poate calcula din aproape în aproape folosind relaţia de recurenţă

$$A_0^n = \frac{1}{\alpha^n}(e^\alpha - 1) - \sum_{j=1}^{n-1} \frac{1}{j!}\left(\frac{1}{\alpha^{n-j}} + A_0^{n-j}\right) \tag{4c'}$$

care rezultă din condiţia la limită (4b).

Pentru distribuţia iniţială descrisă de relaţiile (1b) forma soluţiei generale este

$$C_n(r)/k^n C_0 = e^{-\alpha(r+n)} \cdot \sum_{j=0}^{n-1} A_j^n (r+n)^j , \tag{5}$$

pentru

$$r \geqslant 0, \tag{5a}$$

cu condiţia la limită

$$C_n(r)|_{r=0} = k \cdot e^{-\beta} \int_0^1 C_{n+1}(r)\, dr. \tag{5b}$$

Folosind metoda precedentă de determinare a coeficienţilor s-a stabilit că

$$A_j^n = A_0^{n-j}/j!, \tag{5c}$$

coeficienţii A_0^{n-j} determinîndu-se din aproape în aproape folosind relaţia de recurenţă

$$A_0^k = \sum_{l=1}^{k-1} \frac{A_0^{k-1}}{l!} \cdot [l \cdot e^{-\beta} \cdot I_{l-1} \cdot e^{\alpha n} - (n)^l], \tag{5c'}$$

care rezultă din condiţia la limită (5b).

Factorul $e^{-\beta}$ rezultă din faptul că se ţine seamă că formînd zona din domeniul (0,1) la începerea fiecărei noi treceri, are loc o evaporare suplimentară de o durată τ, β avînd valoarea $k_1 \cdot \tau$; coeficienţii I_1 au valoarea

$$I_1 = \int_0^1 x^l \cdot e^{-\alpha x}\, dx. \tag{5c''}$$

Faptul că soluţia ecuaţiei pentru distribuţia iniţială (1a) diferă de soluţia pentru distribuţia (1b) se explică prin poziţia particulară a pastilei (1b). Într-adevăr în cazul (1a) ori de cîte ori zona topită întîlneşte impuritatea provenită de la pastila (1a), are loc un transport al ei în sens invers deplasării zonei pe o lungime egală cu lungimea zonei, lucru ce nu se poate întîmpla în cazul (1b).

3. CURBELE DE DISTRIBUŢIE A FOSFORULUI ÎN SILICIU, FOLOSIND METODA TOPIRII ZONARE REPETATE

Întrucît un interes deosebit din punct de vedere practic îl prezintă obţinerea siliciului de tip, n prin dotarea siliciului de tip p cu impurităţi din grupa a V-a, s-a acordat atenţie numai impurităţilor din această grupă.

Avînd în vedere că la lucrul în vid are loc o evaporare destul de însemnată a acestor impurităţi din zona topită, a trebuit să se facă o selecţie

între ele, astfel ca evaporarea să fie suficient de mică pentru a nu anula efectul zonării repetate.

Criterul de selecție adoptat a fost minimul valorii lui α.

Conform lucrării [6] legea care conduce evaporarea impurităților dintr-o topitură de siliciu aflată într-o incintă vidată sub 10^{-4} torr este

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{A \cdot E}{W} \cdot C \tag{6}$$

unde

A = aria topiturii (cm^2),

E = constantă de evaporare $\left(\frac{g.s^{-1}}{cm^2}\right)$,

W = greutatea topiturii (g).

Notăm

$$k_1 = \frac{A \cdot E}{W}, \tag{7}$$

și deci

$$\alpha = \left[k + \left(\frac{A \cdot l}{W \cdot v}\right) \cdot E\right]. \tag{8}$$

Considerînd $d = 1$ cm, $l = 1$ cm, $v = 1$ mm/min

$$\alpha = [k + 1{,}05 \cdot 10^3 E]. \tag{8a}$$

Alegerea elementului impuritate s-a făcut folosind datele asupra lui k și E pentru fosfor, arsen și stibiu din lucrarea [7] și care sînt tabelate împreună cu α în tabela 1.

Tabela 1

	P	As	Sb
k	0,35	0,3	0,04
E	$0{,}2.10^{-3}$	10^{-2}	$1{,}66.10^{-1}$
α	0,56	10,35	178

Din tabela 1 se vede cu ușurință că singurul element care se pretează la efectuarea procesului propus este fosforul.

Considerînd că timpul de formare a primei zone este de 5 minute s-a stabilit că $\beta = 0{,}17$.

Folosind datele numerice obținute mai sus s-au calculat curbele de distribuție atît pentru cazul (1a) cît și pentru cazul (1b). În figura 2 sînt reprezentate grafic curbele $C_n\ (r)/k^n\ C_0$ calculate pentru $n = 1, 2, \ldots, 6$ distribuția inițială fiind (1a), iar în figura 3 sînt reprezentate aceleași curbe pentru distribuția inițială (1b).

Din aceste grafice se vede că, aşa cum s-a şi presupus iniţial, scăderea concentraţiei cu distanţa faţă de capătul lingoului este atenuată prin zonări repetate pe măsură ce numărul de treceri creşte.

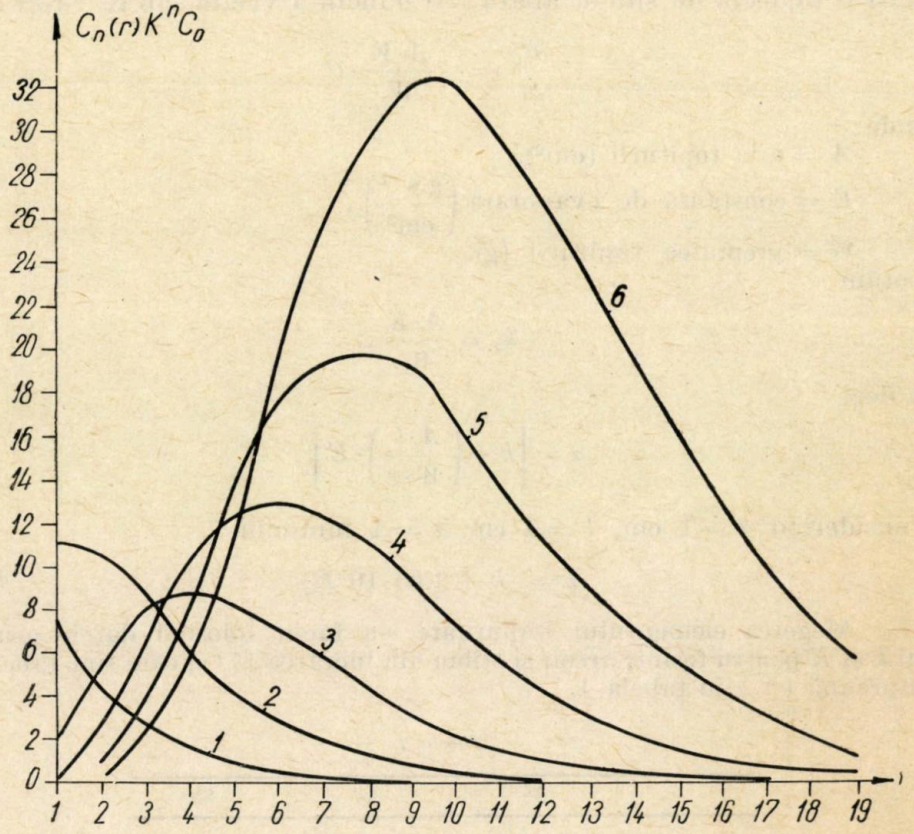


Fig. 2. — Reprezentarea grafică a curbelor $C_n\ (r)/k^nC_0$ calculate pentru $n = 1,2 \ldots 6$ corespunzătoare cazului (1a).

Se observă, de asemenea, că există posibilitatea să se aşeze în mod adecvat pastile dotate în diferite puncte ale lingoului înainte de pornirea procesului de zonare repetată pentru înlăturarea scăderii concentraţiei care se observă în reprezentările grafice din figura 3, care corespunde procesului în care numai prima zonă este dotată.

Ţinînd seamă că efectele pastilelor dotate sînt aditive în baza liniarităţii ecuaţiei (2), s-a procedat la stabilirea poziţiilor în care trebuie plasate aceste pastile, în aşa fel încît abaterea concentraţiei faţă de o valoare medie de-a lungul lingoului să nu depăşească 30%.

În urma cercetării soluțiilor obținute s-au stabilit pozițiile optimesale pastilelor a căror concentrație s-a considerat una și aceeași, pentru a se obține efectul dorit pe un lingou cu o lungime egală cu 20 cm.

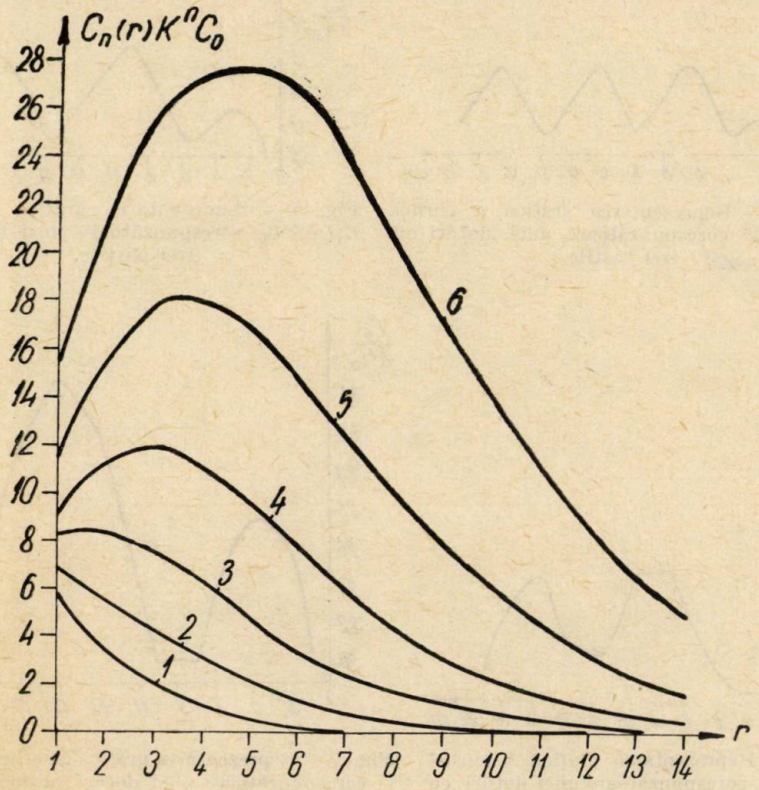


Fig. 3. — Reprezentarea grafică a curbelor $C_n(r)/k^nC_0$ calculate pentru $n = 1,2 \ldots 6$ corespunzătoare cazului (1b).

Rezultatele sînt date în tabela 2.

Prin r_i am notat poziția pastilei i față de începutul lingoului și au fost considerate numai cazurile în care s-au efectuat cel puțin 3 treceri, primele două cazuri neprezentînd interes.

Tabela 2

n \ r_1	r_0	r_1	r_2	r_3	$\sim C_n/C_0$	Abaterea %
3	0	6	12	18	0,95	23,1
4	0	8	15	—	1,24	26,7
5	0	8	16	—	2,18	17,4
6	0	12	—	—	2,77	27,8

Curbele $C_n(r)/C_0$ rezultate final sînt prezentate grafic în figurile 4, 5, 6 şi 7 care corespund lui $n = 3$, 4, 5 şi respectiv. 6.

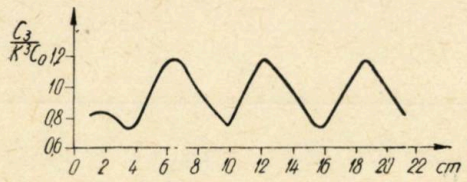


Fig. 4. — Reprezentarea grafică a curbei $C_3(r)/C_0k^3$ corespunzătoare unei dotări cu trei pastile.

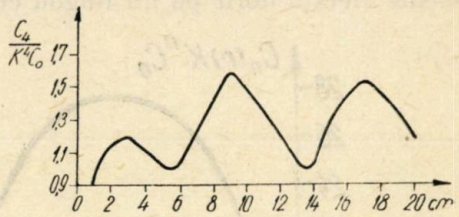


Fig. 5. — Reprezentarea grafică a curbei $C_4(r)/k^4C_0$ corespunzătoare unei dotări cu trei pastile.

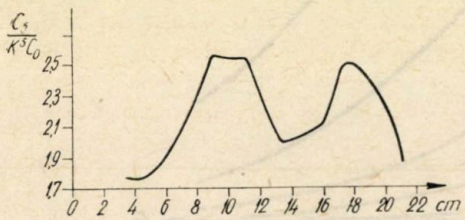


Fig. 6. — Reprezentarea grafică a curbei $C_5(r)/k^5C_0$ corespunzătoare unei dotări cu două pastile.

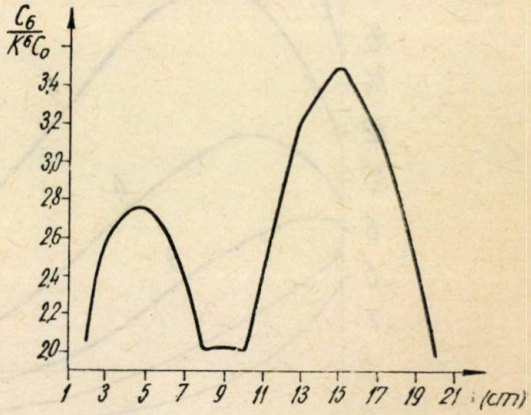


Fig. 7. — Reprezentarea grafică a curbei $C_6(r)/k^6C_0$ corespunzătoare unei dotări cu două pastile.

Se observă că pe măsură ce numărul de treceri este mai mare, sînt necesare mai puţine pastile pentru compensarea scăderii concentraţiei.

4. CONCLUZII

În baza celor prezentate mai sus, s-a stabilit că se poate realiza dotarea cu fosfor a siliciului prin topire zonară repetată asigurîndu-se o abatere a concentraţiei de fosfor în lingou mai mică de 30%. Metoda poate fi folosită pentru dotarea unor lingouri de lungime ori cît de mare, numărul de pastile dotate trebuind să fie mărit corespunzător cu lungimea. Menţionăm că în aceste evaluări nu s-au luat în consideraţie şi ultimele n zone pentru un proces constituit din n treceri întrucît la rezolvarea ecuaţiei de distribuţie lingoul a fost presupus semiinfinit.

Forma curbelor finale sugerează de asemenea că abaterile obținute ar putea fi ameliorate dacă s-ar aplica două zonări suplimentare în sens alternativ.

Este important de arătat că totuși pentru a obține un nivel înalt de dotare în lingou după un număr de treceri mai mare ca 2 este necesar ca pastilele să fie mult mai puternic dotate, deoarece $C_n(r)$ este proporțional cu puterea n a coeficientului de segregație care este subunitar.

Primită la redacție la data de 8 decembrie 1961

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ В СЛИТКЕ ИЗ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО МАТЕРИАЛА, ИСХОДЯ ИЗ ЛЕГИРОВАННОЙ ТАБЛЕТКИ, ПУТЕМ ПОВТОРНОЙ ЗОННОЙ ПЛАВКИ, С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ КРЕМНИЯ С ОПРЕДЕЛЕННЫМИ СВОЙСТВАМИ

РЕЗЮМЕ

Приводится теоретическое распределение некоторых летучих примесей в слитке при легировании одной или несколькими таблетками, путем повторной зонной плавки.

Указывается, что для получения этим способом кремния типа n единственным подходящим элементом является фосфор и что посредством надлежащего распределения таблеток достигают колебания концентрации меньше 30%.

Ввиду того,что однородное распределение примесей достигается, начиная от трех проходов и выше, предлагаемый метод является целесообразным для кремния со значительным удельным сопротивлением.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Схематическое изображение положения таблеток.

Рис. 2. — Графическое изображение кривых $C_n(r)/k^nC_0$, вычисленных при — 1,2, . . . , 6, соответствующих случаю (1а).

Рис. 3. — Графическое изображение кривых $C_n(r)/k^nC_0$, вычисленных при — 1,2, . .,6, соответствующих случаю (1б).

Рис. 4. — Графическое изображение кривой $C_3(r)/C_0k^3$, соответствующей вводу трех таблеток.

Рис. 5. — Графическое изображение кривой $C_4(r)/k^4C_0$, соответствующей вводу трех таблеток.

Рис. 6. — Графическое изображение кривой $C_5(r)/k^5C_0$, соответствующей вводу двух таблеток.

Рис. 7. — Графическое изображение кривой $C_6(r)/k^6C_0$, соответствующей вводу двух таблеток.

ÉTUDE DE LA DISTRIBUTION DES IMPURETÉS DANS UN LINGOT DE MATÉRIEL SEMI-CONDUCTEUR EN PARTANT D'UNE PASTILLE DOTÉE, PAR FUSION ZONAIRE RÉPÉTÉE, AVEC DES APPLICATIONS À LA DOTATION DU SILICIUM

RÉSUMÉ

Les auteurs présentent les distributions théoriques de certaines impuretés volatiles contenues dans un lingot dans le cas de la dotation à l'aide d'une ou de plusieurs pastilles, par fusion zonaire répétée.

Ils montrent que pour obtenir par dotation du silicium du type n, le seul élément convenant est le phosphore et que par une distribution adéquate des pastilles on aboutit à une variation de concentration inférieure à 30%.

Par suite du fait que l'on obtient des distributions homogènes des impuretés à partir de trois passages, la méthode de dotation présentée convient pour le silicium de grande résistivité.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Représentation schématique de la position des pastilles.

Fig. 2. — Représentation graphique des courbes $C_n(r)/k^nC_0$ calculées pour $n = 1,2 \ldots 6$ et correspondant au cas (1a).

Fig. 3. Représentation graphique des courbes $C_n(r)/k^nC_0$ calculées pour $n = 1,2 \ldots 6$ et correspondant au cas (1b).

Fig. 4. — Représentation graphique de la courbe $C_3(r)/C_0k^3$ correspondant à une dotation avec 3 pastilles.

Fig. 5. — Représentation graphique de la courbe $C_4(r)/k^4C_0$ correspondant à une dotation avec 3 pastilles.

Fig. 6. — Représentation graphique de la courbe $C_5(r)/k^5C_0$ correspondant à une dotation avec 2 pastilles.

Fig. 7. — Représentation graphique de la courbe $C_6(r)/k^6C_0$ correspondant à une dotation avec 2 pastilles.

BIBLIOGRAFIE

1. W. G. PFANN, Trans. A.I.M.M.E., **194**, 747 (1952).
2. D. C. BENNET, B. SAWYER, Bell Syst. Techn. J., **35**, 637 (1956).
3. J. G. CRESSELL, J. A. POWELL, *Progress in Semiconductors.* 1957, **2**, 139—164.
4. I. BOOMGEARI PHILIPS, Res. Repts., **10**, 319 (1955).
5. K. NAHMAN, V. RITTENBERG, *Metalurgia semiconductorilor.* Bibl. Anal. rom.-sov., Seria tehnică, 1960, *77—78*, 115.
6. S. E. BRADSHAW, A. J. MLAVSKI, J. Electronics, **2**, 134 (1956).
7. Ю. М. САШКОВ, *Металлургия полупроводников.* Металлургиздат, Москва, 1960 г., стр. 68 и 72.

CONSIDERAȚII PRIVIND CONȚINUTUL DE GAZE ȘI INCLUZIUNI NEMETALICE ÎN FONTELE BRUTE INDIGENE

DE

L. SOFRONI, C. COSNEANU, E. NICOLOIU și S. FRUCHTER

Conținutul și natura gazelor și incluziunilor din fontele brute lichide exercită o influență importantă asupra structurii și proprietăților atît a fontelor brute, după solidificare, cît și a fontelor de-a doua fuziune. Aceasta se explică prin faptul că conținutul de gaze și incluziuni din fontele de a doua fuziune, păstrînd constante condițiile de retopire, depinde în general de conținutul de gaze și incluziuni din fontele de primă fuziune. În aceleași condiții de retopire fontele brute cu un conținut mai ridicat de gaze vor duce la obținerea unor fonte de-a doua fuziune, și deci a unor piese turnate, cu o cantitate mai mare de gaze și incluziuni.

Gazele și incluziunile nemetalice influențează atît asupra conținutului, formei și repartiției separărilor de grafit, cît și asupra structurii masei metalice de bază. În afară de aceasta, de conținutul de gaze din fontele lichide depinde și tendința de formare a suflurilor la solidificarea lor [1].

Hidrogenul, atît în fonta lichidă cît și în fonta solidă se dizolvă sub formă de atomi. Creșterea conținutului de hidrogen în fonta lichidă duce la mărirea tendinței de formare a suflurilor, micșorarea gradului de grafitizare a fontei, la mărirea coeficientului de contracție, la micșorarea fluidității și a proprietăților mecanice. Influențînd asupra coeficientului de contracție prin intermediul structurii masei metalice de bază și a gradului de grafitizare a fontei, hidrogenul influențează asupra valorii tensiunilor interne și a tendinței de formare a crăpăturilor.

În fontele maleabile hidrogenul micșorează numărul centrelor de grafitizare și viteza de descompunere a cementitei în perioadele întîia și a doua de grafitizare.

Aproape întreaga cantitate de oxigen în fonta lichidă se găseşte sub formă de oxizi şi numai o parte neînsemnată (avînd mai mult un interes teoretic) se găseşte în soluţie, în stare liberă. În fonta solidă tot oxigenul se găseşte sub formă de incluziuni nemetalice.

Oxizii din fontă reprezintă centre active de grafitizare şi din acest motiv mărirea conţinutului de oxigen din fontele lichide duce la creşterea gradului de grafitizare a fontelor precum şi a dimensiunilor separărilor de grafit. Oxigenul dizolvat în fonte, din contră, determină micşorarea gradului de grafitizare. Aşadar, oxigenul în fontele cenuşii are un efect grafitizant. În fontele maleabile duce la scurtarea ciclului de grafitizare.

Azotul în fonta lichidă şi solidă se găseşte în cea mai mare parte sub formă de nitruri. Sub această formă el are o influenţă modificatoare. Azotul dizolvat duce la micşorarea gradului de grafitizare a fontei, la micşorarea dimensiunilor separărilor de grafit şi la mărirea rezistenţei la tracţiune şi a durităţii. În fontele maleabile, azotul măreşte mult durata de grafitizare atît în stadiul întîi, cît şi în stadiul al doilea.

Aşadar, gazele conţinute în fonte influenţează asupra parametrilor de cristalizare a acesteia (tensiune superficială, gradul de subrăcire, viteza de formare a centrelor de cristalizare şi, mai ales, de grafitizare), şi prin aceasta, influenţează asupra structurii, contracţiei, precum şi asupra tendinţei de formare a suflurilor.

Incluziunile nemetalice joacă în multe cazuri rolul de centre de grafitizare şi deci influenţează direct asupra gradului de grafitizare. Cu cît este mai mare conţinutul de incluziuni nemetalice, cu atît creşte şi cantitatea de grafit.

La simpla retopire a fontelor brute în cubilou şi în cuptoare electrice şi de inducţie, cantitatea de incluziuni nu variază sensibil. În felul acesta, tendinţa de grafitizare a fontelor de-a doua fuziune depinde de conţinutul de incluziuni din fontele brute folosite la retopire.

Separările de grafit din fonta lichidă joacă un rol hotărîtor în procesul de grafitizare la solidificarea fontei, deoarece ele constituie centrele ideale de grafitizare.

Fontele brute de turnătorie sînt în general fonte hipereutectice, din care, la răcire se separă grafitul primar. La rîndul lor, separările de grafit primar servesc drept centre de grafitizare pentru grafitul eutectic, la solidificarea fontei brute. În felul acesta se obţin aglomerări importante sau lamele grosolane de grafit în masa metalică de bază.

La retopirea fontelor brute în condiţiile obişnuite din cubilou sau cuptor electric, separările mari de grafit nu se dizolvă, rămînînd în fonta lichidă. În continuare, la solidificarea fontei de-a doua fuziune, aceste separări de grafit joacă rolul de centre de grafitizare.

Aşadar, conţinutul, forma, mărimea şi distribuţia separărilor de grafit din fontele brute influenţează procesul de grafitizare la solidificarea fontelor de-a doua fuziune.

Separările primare de grafit din fonta brută lichidă influenţează nu numai asupra cantităţii, formei, mărimii şi distribuţiei componentei

grafitice din fontele de-a doua fuziune, dar și asupra anumitor parametri fizici ai fontei și anume: conductibilitatea termică, căldura specifică, greutatea specifică. Cu cît crește conținutul de grafit, conductibilitatea termică și greutatea specifică a fontei se micșorează, iar căldura specifică crește. Din acest motiv, chiar la aceleași compoziții chimice și viteze de răcire, însă la conținuturi diferite de grafit, fontele pot avea parametri diferiți de solidificare, și de aici, valori diferite ale coeficienților de contracție în stare lichidă și solidă (valori diferite ale volumului de retasură, contracției liniare libere, a gradului de compactitate a fontei etc.)

Între conținutul de gaze, cel de incluziuni nemetalice (oxizi, nitruri, sulfuri etc.) și conținutul, forma, mărimea și repartizarea separărilor de grafit din fontele brute există o legătură directă, care este determinată de condițiile de elaborare a fontei în furnal (felul minereului și combustibilului, mersul furnalului, condițiile de turnare a fontei în calupuri etc.).

Determinarea conținutului de gaze și incluziuni din fontele brute indigene, precum și caracterizarea acestor fonte din acest punct de vedere, poate contribui la aprecierea mai clară a condițiilor de elaborare a fontelor brute în furnale, ținînd seama de calitatea fontelor.

În lucrarea de față se prezintă cîteva date experimentale privind variația conținutului de gaze și incluziuni din fontele brute indigene (Călan, Hunedoara și Vlahița), a corelației ce există între aceste caracteristici și compoziția chimică, valorile contracției liniare libere și microstructură.

În acest scop s-a determinat cantitatea de hidrogen ce difuzează din probe la temperatura de 600°C [2]; conținutul de azot legat sub formă de nitruri, prin dizolvarea probelor de fontă în acizi diluați; conținutul de oxigen legat sub formă de oxizi, folosind izolarea lor electrolitică [3].

Volumul de gaze degajat la solidificare și răcire s-a determinat prin metoda captării gazelor sub clopot [4]; contracția liniară liberă s-a determinat cu ajutorul aparatului de contracție, iar volumul de retasură cu ajutorul probelor conice [4].

Probele au fost colectate la evacuarea fontei din furnal (temperatura de turnare 1350°C) și la turnarea acesteia pe bandă (temperatura de turnare 1200°C).

Conținutul de hidrogen în fontele elaborate în furnalul nr. 1 de la Uzina Victoria Călan a căror compoziție este dată în tabela 1, la evacuarea din furnal, variază în limite destul de largi (2,7—4,0 $cm^3/100$ g) în funcție de conținutul de carbon și siliciu; cu mărirea sumei C+Si conținutul de hidrogen se micșorează (tabela 2, și fig. 1, curba 1).

În fontele elaborate în furnalul nr. 2, de la aceeași uzină, conținutul de hidrogen este mai ridicat (fig. 1, curba 2 și tabelele 3 și 4) descrescînd o dată cu mărirea sumei C+Si.

Conținutul de hidrogen în fontele elaborate în aceste furnale la turnarea pe bandă este mai scăzut (tabela 5).

Influența arătată a sumei C+Si asupra conținutului de hidrogen se explică prin aceea că o dată cu creșterea gradului de eutecticitate a fontei se micșorează în general solubilitatea gazelor și intervalul de cristalizare, în timp ce fluiditatea fontelor se mărește.

Tabela 1

nr. şarjei	Compoziţia chimică, %						C + Si %	S_c	$\frac{C_{gr}}{C_t}$
	C_t	C_{gr}	Si	Mn	P	S			
10	4,12	3,35	1,45	0,88	0,162	0,055	5,57	1,10	0,80
20	3,89	3,12	1,46	0,94	0,192	0,064	5,35	1,04	0,80
24	4,08	3,42	1,54	0,99	0,190	0,045	5,62	1,10	0,84
17	4,06	3,18	1,62	0,89	0,162	0,051	5,68	1,10	0,78
15	4,11	3,39	1,62	0,82	0,158	0,058	5,73	1,12	0,82
11	4,05	3,34	1,63	0,84	0,180	0,056	5,68	1,10	0,82
18	4,10	3,36	1,66	0,84	0,166	0,047	5,76	1,12	0,81
30	3,61	2,70	1,78	0,68	0,188	0,066	5,39	0,97	0,75
19	4,09	3,26	1,81	0,82	0,178	0,048	5,90	1,13	0,80
13	4,23	3,49	1,86	0,83	0,146	0,035	6,11	1,16	0,82
6	3,67	3,26	1,87	0,73	0,166	0,070	5,54	0,91	0,89
27	4,11	3,30	1,87	0,77	0,184	0,094	5,98	1,14	0,80
25	3,68	3,18	1,90	0,97	0,094	0,036	5,58	1,03	0,86
16	4,07	3,30	1,91	0,91	0,164	0,040	5,98	1,14	0,81
26	3,72	3,18	1,93	0,73	0,212	0,076	5,65	1,04	0,85
22	3,82	3,15	1,96	0,81	0,190	0,060	5,78	1,07	0,82
9	3,63	3,10	2,01	0,78	0,174	0,085	5,64	1,02	0,85
12	4,10	3,48	2,12	0,77	0,140	0,040	6,22	1,16	0,85
21	3,52	2,81	2,12	0,80	0,196	0,051	5,64	1,00	0,80
7	3,90	2,90	2,14	0,82	0,140	0,063	6,04	1,10	0,74
23	3,90	3,12	2,16	0,87	0,194	0,043	6,06	1,11	0,80
8	3,66	3,12	2,35	0,74	0,162	0,068	6,01	1,06	0,85
1	3,85	3,20	2,50	0,66	0,152	0,055	6,35	1,13	0,83
14	4,15	3,28	2,55	0,83	0,122	0,034	6,70	1,22	0,79
2	3,72	3,08	2,69	0,71	0,170	0,065	6,41	1,12	0,83
28	3,54	2,89	2,69	0,83	0,192	0,054	6,23	1,16	0,81
4	4,28	3,42	3,14	0,74	0,190	0,067	7,42	1,34	0,80
3	3,65	3,08	3,20	0,76	0,172	0,052	6,85	1,11	0,84
5	3,68	3,24	3,20	0,80	0,170	0,048	6,88	1,16	0,88

În fontele pentru afinare (elaborate în furnalul nr. 5 de la Combinatul Siderurgic Hunedoara, în aceeaşi perioadă), conţinutul de hidrogen este cu mult mai mic decît în fontele brute pentru turnătorie, variind în medie între 1 şi 2% (fig. 2 şi tabelele 6 şi 7).

Cu mărirea sumei C+Si conţinutul de hidrogen creşte. Comparînd fontele pentru afinare cu fontele pentru turnătorie din punct de vedere al conţinutului de hidrogen apare, la prima vedere, o contradicţie : deşi fontele pentru afinare sînt hipoeutectice (tabela 6), totuşi au un conţinut mai mic de hidrogen. Aceasta se explică prin faptul că în aceste fonte conţinutul de grafit este scăzut. Ori se ştie că grafitul are o capacitate mare de adsorbţie a hidrogenului. În fontele cu grafit se dizolvă cu 1,0—1,7 $cm^3/100$ g mai mult hidrogen, decît în aceleaşi fonte cu carbonul legat [1].

În fontele Hunedoara, şi mai ales în fontele Vlahiţa şi U.R.S.S. pentru turnătorie, cu suma C+Si cuprinsă între 5,75—6,0%, conţinutul de hidrogen este mai scăzut decît în cazul fontelor Călan cu compoziţia

corespunzătoare (tabela 8). Explicația acestei deosebiri poate fi bazată în primul rînd pe condițiile deosebite de elaborare a fontelor.

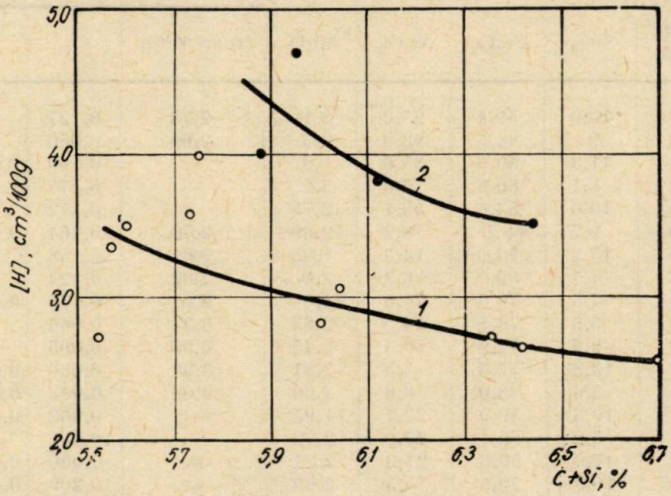


Fig. 1. — Variația conținutului de hidrogen din fontele brute pentru turnătoria Călan în funcție de suma C + Si.
1 — fonte elaborate în furnalul nr. 1 ; *2* — fonte elaborate în furnalul nr. 2.

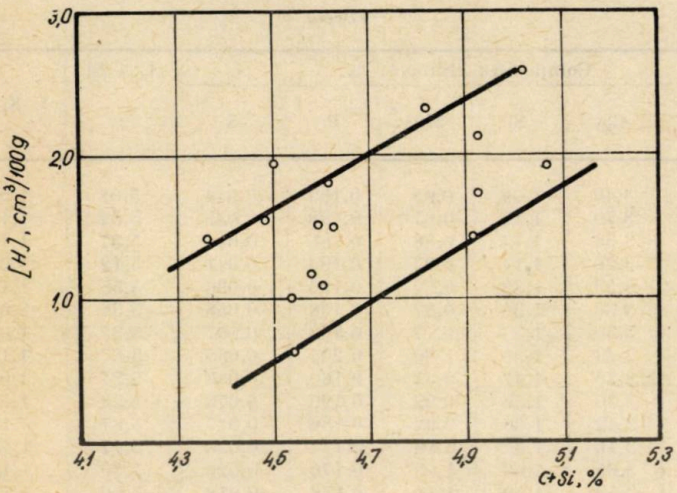


Fig. 2. — Variația conținutului de hidrogen din fontele brute pentru afinare Hunedoara, în funcție de suma C + Si.

Conținutul de azot legat în fontele Călan variază în limite largi cuprinse între 0,004 și 0,02% (tabelele 2, 4 și 5). Nu se constată o variație distinctă a conținutului de azot în funcție de gradul de eutecti-

Tabela 2

Nr. şarjei	Conţinutul de incluziuni nemetalice %					Conţinutul de gaze, %			
	cantit. totală	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	MnO	$Hcm^3/100g$	O_2	N	C + Si
1	0,30	10,9	59,4	25,6	3,1	2,73	0,127	—	6,35
2	0,16	9	44,6	43,0	2,5	2,69	0,050	—	6,41
3	0,50	11,3	50,0	35,6	1,9	—	0,190	0,0081	6,85
4	0,54	8,7	80,9	7,0	3,2	—	0,177	—	7,42
5	0,30	10,0	53,6	33,1	2,75	—	0,112	—	6,88
6	0,50	9,7	68,8	18,2	2,69	2,70	0,164	9,0097	5,54
7	0,45	13,2	70,0	14,5	1,85	3,01	0,158	—	6,04
8	0,23	4,7	86,0	6,3	2,0	2,82	0,124	—	6,01
9	0,40	7,5	76,0	76,0	14,0	2,0	0,135	0,008	5,65
10	0,20	5,6	76,1	14,5	2,83	3,34	0,066	—	5,57
14	0,28	9,9	77,0	10,3	2,45	2,53	0,095	—	6,70
15	0,18	13,3	77,6	5,5	2,81	3.58	0,060	0,0053	5,73
18	0,32	5,6	83,0	8,6	2,60	4,09	0,003	0,0082	5,76
20	0,17	10,5	59,9	27,1	1,95	—	0,062	0,007	5,35
21	0,23	5,0	65,1	27,0	2,72	—	0,081	—	5,64
22	0,15	17,0	59,3	21,3	2,21	—	0,050	0,005	5,78
23	0,60	10,95	70,5	15,5	2,99	—	0,209	0,0047	5,62
25	0,61	5,6	80,8	10,4	2,71	—	0,199	—	5,58
26	0,59	5,5	80,6	11,2	1,95	—	0,193	0,023	5,65
29	0,16	11,7	65,6	19,2	2,75	3,50	0,061	—	5,60
30	0,33	8,2	78,8	10,7	1,95	—	0,110	—	5,39

Tabela 3

Nr. şarjei	Compoziţia chimică, %						C + Si %	S_c	Cgr / C_t
	C_t	C_{gr}	Si	Mn	P	S			
15	4,00	3,40	1,08	0,95	0,160	0,044	5,08	1,04	0,85
20	4,39	3,70	1,13	0,87	0,188	0,035	5,52	1,15	0,84
16	4,23	3,38	1,14	0,88	0,168	0,044	5,37	1,10	0,80
21	3,98	3,20	1,14	0,97	0,194	0,041	5,12	1,04	0,80
22	4,22	3,53	1,33	0,92	0,196	0,036	5,55	1,13	0,84
17	4,00	3,36	1,36	0,82	0,158	0,058	5,36	1,06	0,84
11	4,00	3,50	1,37	0,77	0,190	0,067	5,37	1,07	0,87
26	4,28	3,43	1,39	1,00	0,204	0,035	5,67	1,15	0,80
14	3,96	3,30	1,41	0,81	0,160	0,033	5,37	1,06	0,83
10	3,67	3,10	1,56	0,92	0,190	0,075	5,23	1,00	0,84
27	4,27	3,42	1,60	0,92	0,186	0,017	5,87	1,16	0,80
19	4,15	3,16	1,62	0,86	0,174	0,030	5,77	1,13	0,76
23	4,12	3,65	1,68	1,08	0,176	0,026	5,80	1,13	0,88
24	4,31	3,53	1,69	1,11	0,176	0,018	6,00	1,18	0,82
12	4,01	3,40	1,73	0,72	0,140	0,032	5,74	1,10	0,85
18	4,10	3,12	1,185	0,97	0,180	0,035	5,95	1,14	0,76
25	4,01	3,56	1,95	0,92	0,190	0,021	5,96	1,13	0,89
30	4,16	3,50	2,25	0,89	0,178	0,022	6,41	1,20	0,84
13	4,01	3,40	2,36	0,89	0,150	0,033	6,37	1,16	0,85
29	3,65	3,30	2,47	1,05	0,194	0,025	6,12	10,7	0,90
28	3,90	3,25	2,54	0,85	0,188	0,039	6,44	1,15	0,83

Tabela 4

Nr. șarjei	Conținutul de incluziuni nemetalice, %					Conținutul de gaze, %			
	cantit. totală	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	MnO	Hcm^3/100 g	O_2	N	C + Si
10	0,21	8,3	78,5	11,4	1,00	—	0,087	0,010	5,23
11	0,11	10,8	80,2	5,67	2,53	—	0,038	0,016	5,37
15	0,23	1,2	89,9	4,10	3,0	—	0,082	0,011	5,08
18	0,22	4,5	75,0	17,3	2,61	4,72	0,083	0,011	5,95
20	0,28	12,8	68,1	16,5	2,06	—	0,099	0,011	5,52
22	0.24	4,1	78,2	15,2	2,32	—	0,079	0,0043	5,55
24	0,51	8,3	56,3	32,1	2,80	—	0,188	0,012	6,00
25	0,58	6,3	71,0	19,3	2,80	—	0,199	0,024	5,96
27	0,38	6,1	85,0	6,20	2,61	4,00	0,122	0,01	5,87
28	0,60	3,9	73,8	20,5	1,80	3,53	0,074	0,004	6,44
29	0,17	7,3	80,0	9,99	2,51	3,80	0,056	—	6,12
30	0,29	10,2	59,0	27,0	3,02	—	0,101	0,01	6,41

Tabela 5

10	0,11	6,4	65,0	25,6	2,75	—	0,039	0,004	5,30
20	0,18	13,7	77,6	5,39	2,81	—	0,060	0,023	5,90
24	0,37	15,5	65,0	15,8	3,15	—	0,132	0,030	5,76
25	0,80	4,9	87,6	4,6	2,41	—	0,0253	0,010	6,17
27	0,51	5,2	71,2	20,0	3,01	3,40	0,173	—	5,83
30	0,25	5,6	85,2	6,0	2,78	—	0,090	0,0098	5,77

citate. Pentru aceeași sumă C+Si (5,75—6,0%) conținutul de azot legat în fontele Călan este mai ridicat decît în fontele pentru turnătorie Hunedoara, Vlahița și U.R.S.S. (tabela 8).

În fontele pentru afinare, conținutul de azot legat este puțin mai scăzut decît în fontele pentru turnătorie (este în medie de 0,008% — v. tabela 7).

Conținutul de oxigen legat variază în fontele Călan în limite largi (0,04—0,20%, v. tabelele 2, 4 și 5), fiind în medie mai mare decît în celelalte fonte brute pentru turnătorie folosite în țară (v. tabela 8).

Cantitatea de gaze degajate în timpul solidificării fontelor Călan variază între 20 și 40 cm^3/100 g, mărindu-se o dată cu creșterea sumei C+Si (fig. 3 *a*) sau a conținutului de grafit (fig. 3 *b*).

Fontele brute pentru afinare la solidificare degajă o cantitate mai mare de gaze, care crește o dată cu mărirea sumei C+Si (fig. 4).

Mărirea volumului degajat de gaze o dată cu creșterea sumei C+Si se explică, atît în cazul fontelor brute pentru turnătorie, cît și al fontelor brute pentru afinare, prin micșorarea solubilității gazelor în fonta solidă, micșorarea intervalului de solidificare și mărirea fluidității fontei. O dată cu micșorarea intervalului de solidificare se micșorează durata de difuzie a gazelor și în special a hidrogenului de la cristalele în creștere în faza lichidă.

Fontele brute pentru afinare degajă o cantitate mai mare de gaze deoarece în fontele albe și pestrițe solide solubilitatea gazelor, după cum s-a arătat, este mai mică.

Tabela 6

Nr. şarjei	Compoziţia chimică a fontei, %					C + Si %	S_c
	C	Si	Mn	P	S		
42	3,68	0,20	2,12	0,150	0,050	3,88	1,17
38	3,63	0,40	2,52	0,143	0,080	4,03	0,89
17	3,61	0,53	1,80	0,160	0,076	4,14	0,90
16	3,70	0,66	2,00	0,161	0,066	4,36	0,93
24	3,66	0,68	1,60	0,155	0,08	4,34	0,92
40	3,80	0,70	2,30	0,140	0,068	4,50	0,96
32	3,68	0,78	1,80	0,148	0,067	4,46	0,94
27	3,64	0,74	2,06	0,148	0,080	4,38	0,92
26	3,60	0,76	1,60	0,146	0,074	4,36	0,91
36	3,74	0,84	1,84	0,140	0,080	4,58	0,95
33	3,75	0,86	2,16	0,150	0,045	4,61	0,96
37	3,60	0,88	3,24	0,148	0,048	4,48	0,92
7	3,50	0,93	2,20	0,140	0,060	4,43	0,90
25	3,63	0,94	1,78	0,158	0,050	4,57	0,93
4	3,53	0,96	2,70	0,149	0,033	4,49	0,91
30	3,61	1,00	1,96	0,150	0,059	4,61	0,93
13	3,60	1,02	1,52	0,148	0,080	4,62	0,93
8	3,68	1,05	1,98	0,145	0,080	4,73	0,95
5	3,60	1,08	2,34	0,150	0,048	4,68	0,94
20	3,56	1,11	2,04	0,158	0,068	4,67	0,93
35	3,68	1,12	2,28	0,170	0,056	4,80	0,96
29	3,68	1,13	2,20	0,148	0,046	4,81	0,96
10	3,64	1,17	1,56	0,151	0,106	4,81	0,95
11	3,55	1,30	2,24	0,156	0,048	4,85	0,94
19	3,58	1,33	2,40	0,163	0,06	4,91	0,95
28	3,57	1,35	2,52	0,156	0,036	4,92	0,95
9	3,65	1,37	2,20	0,149	0,060	5,02	0,97
2	3,61	1,53	3,50	0,163	0,026	5,14	0,98
12	3,58	1,63	2,00	0,155	0,048	5,21	0,97
1	3,58	1,71	2,20	0,160	0,050	5,29	0,98
21	3,64	0,91	2,10	0,158	0,060	4,55	0,93

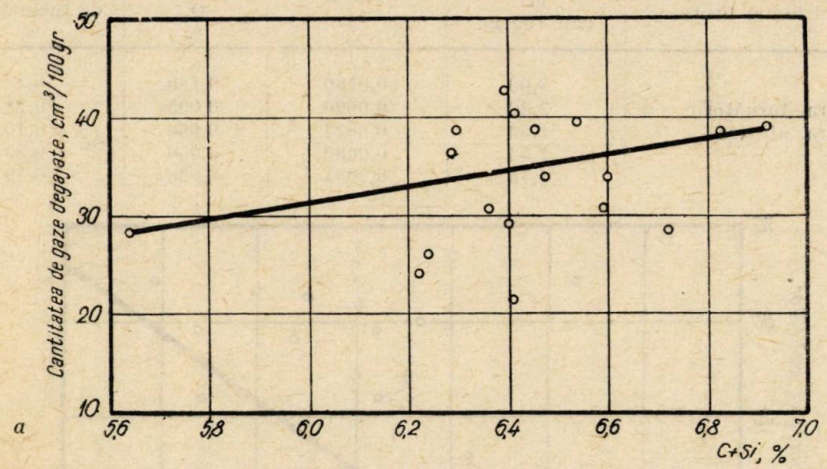
Gazele degajate la solidificarea fontelor brute pentru turnătorie conţin o proporţie mare de CO (între 11—35%), CO_2 (între 6—12%), H_2 (7—16%) şi în proporţii mai mici : O_2 şi CH_4, restul fiind azot. Gazele degajate din fontele pentru afinare au un conţinut mult mai mare de hidrogen (16—40%).

Conţinutul de incluziuni sub forma de oxizi (SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3, MnO) în fontele Călan este în general mai mare decît în celelalte fonte brute indigene (tabela 8). Fontele de afinare conţin mai puţine incluziuni decît fontele pentru turnătorie (tabela 8).

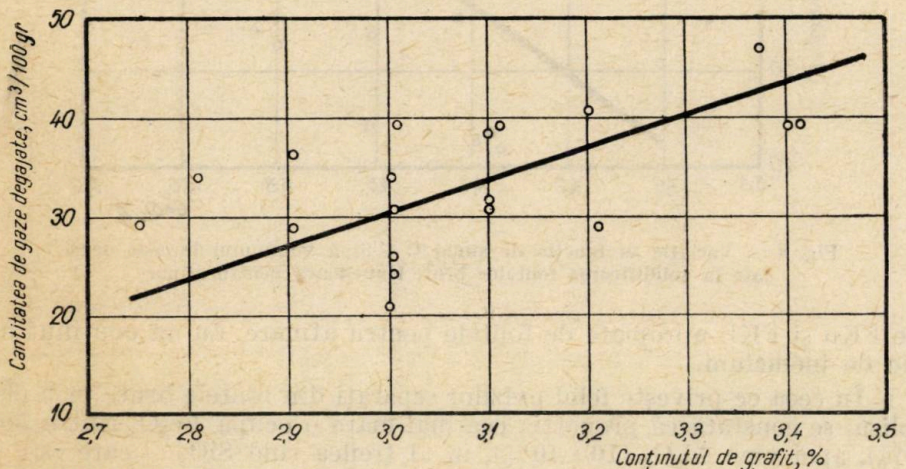
Tabela

Nr. şarjei	3	7	13	18	19	23	24	25	26
Hcm³/ 100 g	2,62	—	1,5	1,01	1,45	0,64	—	0,33	1,44
N, %	—	0,012	—	—	0,004	0,011	0,004	—	0,017

Conținutul de incluziuni în fontele Călan se mărește o dată cu creșterea sumei C+Si (fig. 5 *a*, *b* și *c*). Deci fontele cu siliciu scăzut (măr-



a



b

Fig. 3. — Variația în funcție de suma C + Si (*a*) și de conținutul de grafit (*b*) a volumului de gaze degajate la solidificarea fontelor brute Călan, elaborate în furnalul nr. 1.

7

28	29	30	31	35	36	40	41	37	43
2,13 0,0042	2,34 0,007	1,81 —	1,51 0,017	0,85 —	1,19 0,016	1,98 —	1,09 —	1,58 —	1,06 0,007

Tabela 8

Felul fontei brute	H cm³/100 gr	N %	O_2 %	Conţinutul de incluziuni, %
Călan	3,00	0,0180	0,180	0,40
Hunedoara, turnătorie	2,30	0,0090	0,095	0,21
Hunedoara, afinare	1,50	0,0024	0,060	0,10
Vlahiţa	1,94	0,0080	0,050	0,30
U.R.S.S.	1,75	0,0031	0,038	0,19

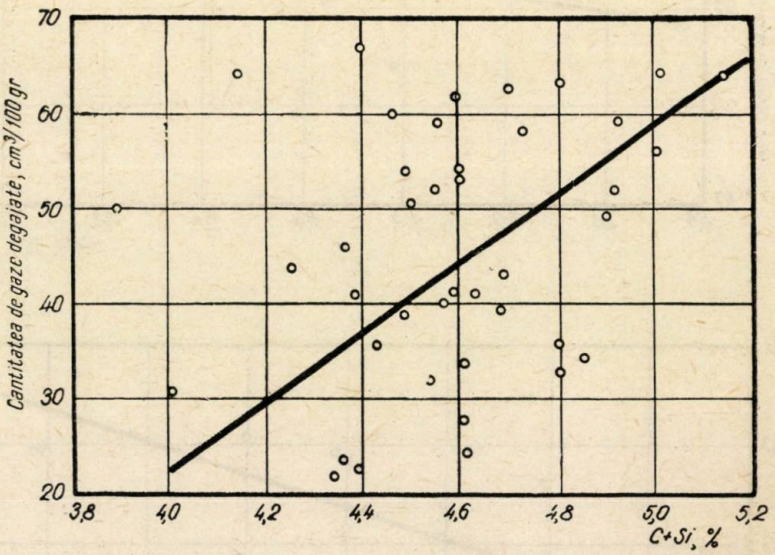


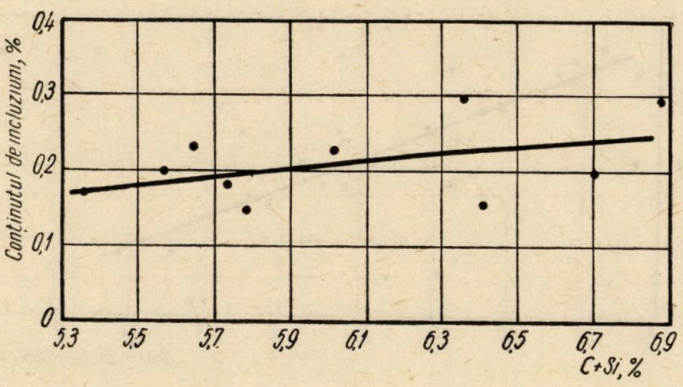
Fig. 4. — Variaţia în funcţie de suma C + Si a volumului de gaze degajate la solidificarea fontelor brute Hunedoara pentru afinare.

cile FKo şi FKl) apropiate de fontele pentru afinare, au un conţinut mai mic de incluziuni.

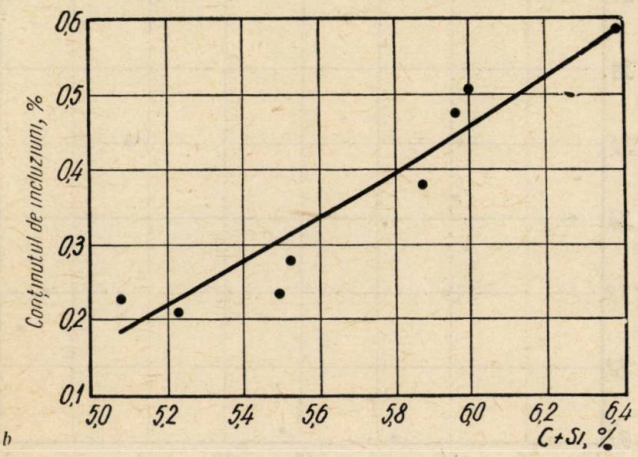
În ceea ce priveşte felul oxizilor separaţi din fontele brute prin electroliză, se constată că proporţia cea mai mare o ocupă Fe_2O_3 (între 50—90%), apoi vine Al_2O_3 (10—40%), în al treilea rînd SiO_2 — care este în general mai mic de 15% şi MnO, care este mai mic de 4% (tabelele 2, 4 şi 5). Indicele de bazicitate a zgurilor în perioada de elaborare a fontelor studiate a variat între 1—1,20.

Din figura 5 se observă o fluctuaţie importantă a conţinutului de incluziuni pentru variaţii mici ale sumei C+Si. Aceasta indică un mers în general neuniform al furnalului în perioada dată.

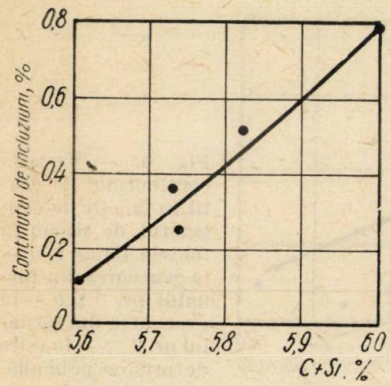
Fontele studiate se caracterizează în acelaşi timp şi prin oscilaţii în limite largi ale conţinutului de grafit nu numai în funcţie de conţinutul de siliciu (fig. 6), dar şi în cazul fontelor cu conţinuturi egale sau apropiate de siliciu (fig. 7). Din figura 7 se vede cum curbele de



a

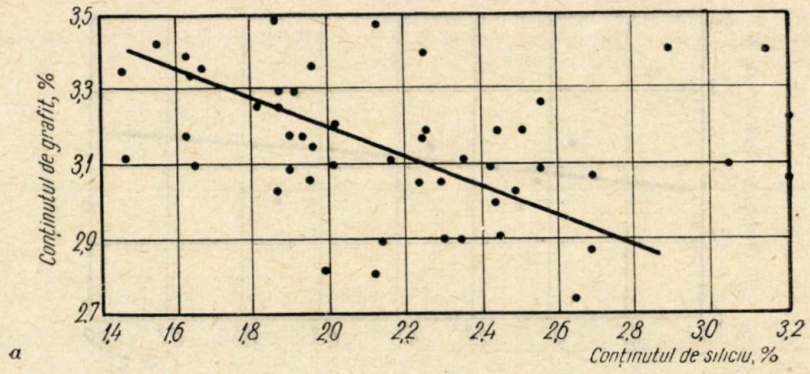


b

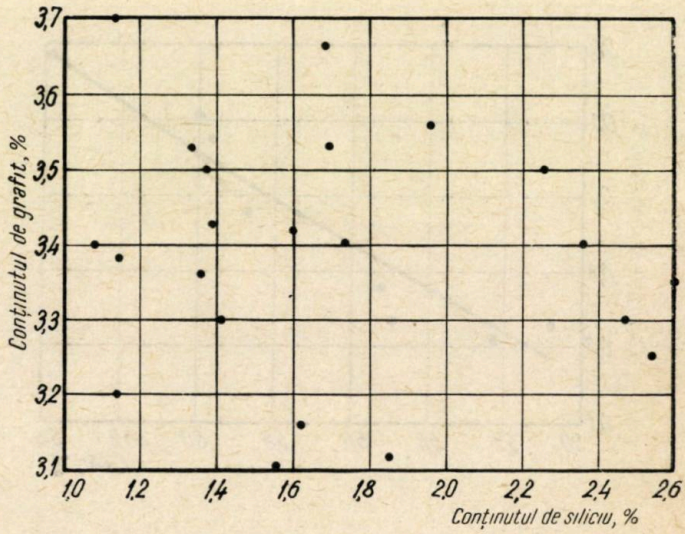


c

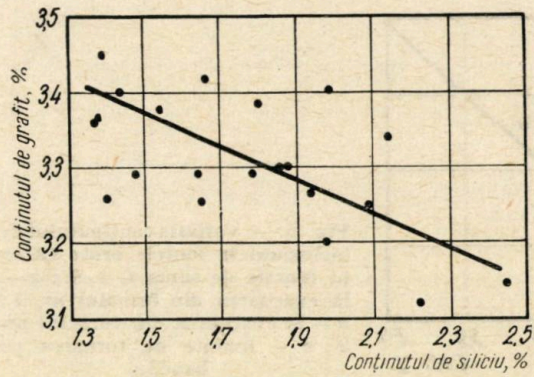
Fig. 5. — Variația conținutului de incluziuni în fontele brute Călan în funcție de suma C + Si : *a* — la evacuarea din furnalul nr. 1 ; *b* — la evacuarea din furnalul nr. 2 ; *c* — înainte de turnarea pe bandă.



a



b



c

Fig. 6. — Variația conținutului de grafit în funcție de conținutul de siliciu în fontele Călan : *a* — la evacuarea din furnalul nr. 1 ; *b* — la evacuarea din furnalul nr. 2 ; *c* — înainte de turnarea pe bandă.

frecvență se întind în intervale largi ale conținutului de grafit și prezintă maxime cu valori mici.

Se constată astfel o legătură directă între variația conținutului de incluziuni și a conținutului de grafit.

Pe baza datelor experimentale obținute reiese că fontele brute pentru turnătorie Călan, în comparație cu celelalte fonte brute folosite, se caracterizează printr-un conținut mai ridicat de gaze și incluziuni.

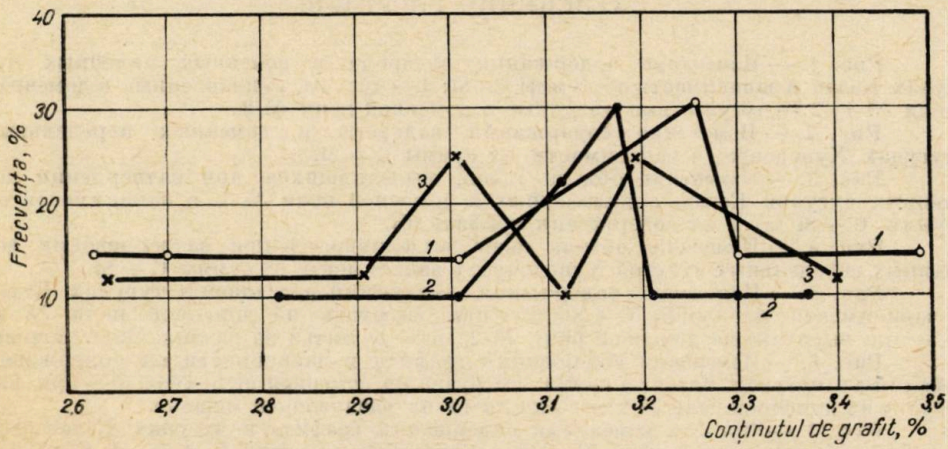


Fig. 7. — Frecvența variației conținutului de grafit în fontele Călan (elaborate în furnalul nr. 1 cu conținutul de siliciu: *1* — 1,76 — 1,87% Si; *2* — 1,90 — 2,01% Si; *3* — 2,23 — 2,35% Si.

În acest sens trebuie făcute cercetări pentru stabilirea unei legături între materiile prime și combustibilul folosit, regimul de elaborare și conținutul de gaze și incluziuni din fonte.

Ținînd seama de fluctuațiile importante ale conținutului de gaze, incluziuni și de grafit, calitatea fontelor elaborate în furnalele de la Călan necesită a fi îmbunătățită prin asigurarea unor condiții constante ale mersului furnalului.

СОДЕРЖАНИЕ ГАЗОВ И НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В ДОМЕННЫХ ЧУГУНАХ

РЕЗЮМЕ

В работе приводятся данные, касающиеся изменения содержания газов (водорода, связанного азота и связанного кислорода), содержания включений и графита в зависимости от суммы C + Si и содержания кремния в доменных литейных и передельных чугунах,

применяемых в РНР. Приводятся также данные, касающиеся выделения газов при затвердении. Знание указанных свойств доменного чугуна способствует более правильному суждению относительно условий доменной плавки чугуна.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Изменение содержания водорода в доменных литейных чугунах Кэлан в зависимости от суммы C+Si: 1— чугуны, выплавленные в доменной печи № 1; 2 — чугуны, выплавленные в доменной печи № 2.

Рис. 2. — Изменение содержания водорода в доменных передельных чугунах Хунедоара, в зависимости от суммы C + Si.

Рис. 3. — Изменение объема газов, выделившихся при затвердении доменных чугунов Кэлан, выплавленных в доменной печи № 1, в зависимости от суммы C + Si (а) и от содержания графита (б).

Рис. 4. — Изменение объема газов, выделившихся при затвердевании доменных передельных чугунов Хунедоара, в зависимости от суммы C + Si.

Рис. 5. — Изменение содержания включений в штыковых чугунах Кэлан в зависимости от суммы C + Si: а — при выгрузке из доменной печи № 1; б — при выгрузке из доменной печи № 2; в — до литья на разливочной машине.

Рис. 6. — Изменения содержания графита в зависимости от содержания кремния в чугунах Кэлан: а — при выгрузке из доменной печи №1; б — при выгрузке из доменной печи № 2; в — до литья на разливочной машине.

Рис. 7. — Частота изменения содержания графита в чугунах Кэлан (выплавленных в доменной печи № 1) с содержанием кремния 1—1,76—1, 87 %; 2—1,90—2,01 %; 3—2,23—2,35 %.

CONSIDÉRATIONS SUR LA TENEUR EN GAZ ET INCLUSIONS NON MÉTALLIQUES DES FONTES BRUTES INDIGÈNES

RÉSUMÉ

Les auteurs fournissent des données concernant la variation de la teneur en gaz (hydrogène, azote fixé et oxygène fixé), de la teneur en inclusions et graphite en fonction de la somme C+Si, et de la teneur en silicium des fontes brutes de fonderie et d'affinage, utilisées en Roumanie. Ils caractérisent également ces fontes au point de vue du dégagement des gaz de solidification. La connaissance de ces caractéristiques des fontes brutes contribue à une appréciation plus juste des conditions d'élaboration des fontes dans les hauts fourneaux.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Variation de la teneur en hydrogène des fontes brutes de fonderie de Călan en fonction de la somme C + Si.

1 — fontes élaborées dans le haut fourneau n° 1 ; *2* — fontes élaborées dans le haut fourneau n° 2.

Fig. 2. — Variation en fonction de la somme C + Si de la teneur en hydrogène des fontes brutes d'Hunedoara destinées à l'affinage.

Fig. 3. — Variation en fonction de la somme C + Si (*a*) et de la teneur en graphite (*b*) du volume des gaz dégagés pendant la solidification des fontes brutes de Călan provenant du haut fourneau nº 1.

Fig. 4. — Variation en fonction de la somme C+Si du volume des gaz dégagés pendant la solidification des fontes brutes d'Hunedoara destinées à l'affinage.

Fig. 5. — Variation en fonction de la somme C + Si de la quantité d'inclusions des fontes brutes de Călan ; *a* — à la sortie du haut fourneau nº 1 ; *b* — à la sortie du haut fourneau nº 2 ; *c* — avant coulage sur bande.

Fig. 6. — Variation de la quantité de graphite en fonction de la teneur en silicium des fontes de Călan : *a* — à la sortie du haut fourneau nº 1 ; *b* — à l'évacuation du haut fourneau nº 2 ; *c* — avant coulage sur bande.

Fig. 7. — Fréquence de la variation avec la teneur en silicium de la teneur en graphite des fontes de Călan (élaborées dans le haut fourneau nº 1): *1* — 1,76 — 1,87% de Si; *2* — 1,90 — 2,01% de Si; *3* — 2,23 — 2,35% de Si.

BIBLIOGRAFIE

1. В. И. ЛАКОМСКИЙ, В. И. ЯВОЙСКИЙ, *Газы в чугунах*. Editura de Stat de literatură tehnică a R.S.S. Ucrainene, Kiev, 1959, 105—153.
2. C. COSNEANU, E. NICOLOIU, *Determinarea hidrogenului în metale*. Metalurgia și construcția de mașini, *1*, 32 (1962).
3. O. A. ȻLIACIKO, A. G. ATLASOV, *Analiza gazelor și a incluziunilor în oțel*. IDT, 1955.
4. S. BUZILĂ, L. SOFRONI, *Îndrumar de laborator la turnarea metalelor*. Ed. de stat didactică și pedagogică, 1961.

CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND INFLUENȚA INTENSITĂȚII DE DEFORMARE ASUPRA PROPRIETĂȚILOR MECANICE ALE UNOR SORTIMENTE DE TABLE SUBȚIRI LAMINATE LA CALD

DE

R. FISCHGOLD și I. DRĂGAN

Productivitatea oricărui agregat de laminare a metalelor și aliajelor metalice este determinată de numărul trecerilor necesare, de la semiprodus sau de la lingou, pînă la profilul necesar.

Cercetări teoretice și experimentale, efectuate în special în ultimii ani [1] — [6], au arătat că micșorarea numărului de treceri (prin mărirea reducerii de secțiune pe o trecere) favorizează creșterea productivității procesului de laminare. Unele păreri contrarii [7] se datorează faptului că există un număr de factori limitativi, care pot interveni, a căror acțiune nu este încă suficient de bine precizată și anume :

— *Unghiul de prindere* α, determinat de valoarea coeficientului de frecare dintre metal și suprafața cilindrilor în momentul dat (în funcție de temperatura de lucru, compoziția chimică a metalului sau aliajului ce se laminează etc).

— *Puterea motorului* de antrenare, care admite în condiții date de laminare un Δh max.

— *Diametrul* de lucru al cilindrilor : $\Delta h = D(1 - \cos \alpha)$.

— *Caracteristicile de rezistență* ale cilindrilor și ale diferitelor ansamble ce compun caja și linia de laminare, care trebuie să corespundă eforturilor dezvoltate în cursul laminării barei.

— *Lățirea* Δb a barei (liberă sau limitată).

— *Proprietățile mecanice* ale produsului laminat.

Primii doi factori sînt mai bine studiați și se admite în general, că unghiul de prindere α, poate avea valori suficient de ridicate spre a permite reduceri pe o trecere mult mai mari decît cele care se practică

în mod obişnuit şi care pot fi acoperite de puterea furnizată de motorul de acţionare al liniei. Cît priveşte diametrul şi caracteristicile de rezistenţă ale cilindrilor, s-au găsit soluţii practice satisfăcătoare permiţînd reduceri mărite pe o trecere. Influenţa lăţirii a fost prea puţin studiată [6] însă este foarte probabil că rolul ei limitator este mult mai mic decît al oricăruia din ceilalţi factori luaţi izolat.

Proprietăţile mecanice ale produsului laminat final (în cazul nostru, tabla laminată la cald), nu au fost decît foarte puţin studiate, multă vreme acceptîndu-se fără temei afirmaţia că ele se înrăutăţesc în mod inevitabil o dată cu mărirea reducerii şi micşorarea numărului total de treceri.

Într-adevăr, există o părere destul de răspîndită, conform căreia laminarea longitudinală este imposibilă cu reduceri $\frac{H}{h} > 2$ (într-o singură trecere); cei care au formulat această ipoteză afirmă că nerespectarea condiţiei menţionate anterior duce în mod inevitabil la înrăutăţirea proprietăţilor mecanice, la apariţia a numeroase defecte interioare sau exterioare în bara supusă laminării, consumuri specifice de energie mari etc.

Într-o serie de lucrări [1], [8], [9] I. M. Pavlov a combătut aceste afirmaţii, arătînd că variabilitatea proprietăţilor mecanice în funcţie de intensitatea deformării nu este obligator să se producă în sensul înrăutăţirii lor, cum se susţinuse anterior. Numai schema de tensiuni care produce deformarea plastică a unui metal, poate determina caracteristici mecanice şi plastice mai ridicate sau mai coborîte.

Kuşachevici [10] şi ulterior Gubkin [2] au arătat din nou pe cale experimentală că orice metal sau aliaj poate suporta, în cursul laminării, reduceri $\frac{H}{h} > 2$, atît din punctul de vedere al posibilităţii practice de realizare a unor astfel de *suprareduceri*, cît şi în ceea ce priveşte obţinerea de indici tehnico-economici satisfăcători.

Pentru table laminate, este foarte important ca aceşti parametri să fie corespunzători sub raport cantitativ (pentru o compoziţie chimică dată a metalului prelucrat) şi în unele cazuri (de ex. pentru table din oţel moale destinate ambutisării adînci) să posede o valoare anumită pe direcţii stabilite.

Unele cercetări de dată relativ recentă [3] au arătat că regimul de deformare (sau intensitatea deformaţiei plastice) influenţează destul de puţin asupra variaţiei rezistenţei la rupere şi a alungirii relative (tabela 1).

Din puţinele lucrări publicate pînă în prezent, rezultă că nu există încă un punct de vedere unitar asupra faptului dacă numai gradul de reducere poate influenţa singur asupra proprietăţilor mecanice finale ale materialului prelucrat.

Există în tot cazul posibilitatea ca variindu-se numărul trecerilor să se obţină anumite texturi de laminare şi proprietăţi fizice şi mecanice. Lucrul acesta este cunoscut mai ales din practica de fabricaţie a tablelor de dinam şi transformator, precum şi a tablelor destinate prelucrării ulterioare prin ambutisare.

Tabela 1

Influența fracționării deformației plastice asupra unor caracteristici mecanice

Caracteristici mecanice	După Metzger (citat după [3])				după Jetvin (citat după [3]) oțel inoxidabil 18—8		După Dinik și Greciko [4] oțel carbon cu 0,11 %C	
	oțel cu 0,15 % C		Aluminiu					
	$n = 8$ treceri	$n = 41$ treceri	$n = 19$ treceri	$n = 45$ treceri	$n = 15$ treceri	$n = 3$ treceri	Reduceri mari ($\Delta h_{med} = 73\,\%$)	Reduceri mici ($\Delta h_{med} = 25\,\%$)
σ_r	59,2	62,2	50,7	51,2	101	96,5	43,5	41,2
$\Delta l\,\%$	2	2	1,5	1,5	25,5	24,4	—	—
σ_c	—	—	—	—	—	—	29,4	28,7

În cazul laminării la rece a tablelor s-a studiat și este destul de bine cunoscut fenomenul realizării de orientări preferate, însoțit de anizotropia unor proprietăți fizice.

După Burns și Heyer [11] orientarea cristalografică preferată produce o anizotropie accentuată a proprietăților mecanice, numai pentru oțeluri cu conținuturi mici de C și pentru table silicioase. Tensiunile reziduale obținute la ultima trecere (sau chiar la decapare) ar putea fi de asemenea o cauză importantă a apariției anizotropiei proprietăților mecanice.

La tablele subțiri de oțel laminate la cald sau la rece (mai ales dacă predomină structura în rețea cubică cu volum centrat), apariția orientării preferate este suficientă spre a provoca micșorarea rezistenței la rupere și a rezistenței la curgere, în direcții date în raport cu direcția de laminare. Cu toate cercetările făcute [12]—[15] nu s-a putut lămuri dacă procesul de reducere a barei metalice în cursul laminării, atenuează sau accentuează dezvoltarea acestei anizotropii.

Problema se pune de asemenea și pentru tabla laminată la cald în funcție de timpul în care se produc transformări de fază în metalul laminat la ultima trecere (în cursul laminării, sau după ieșirea din cajă) și bineînțeles de temperatura de sfîrșit de laminare. Recristalizarea incompletă care are loc adesea la sfîrșitul laminării la cald, poate fi de asemenea o cauză atît a anizotropiei proprietăților mecanice a tablei laminate (la valori date ale temperaturii de laminare, ale lui Δh pe trecere, ale compoziției chimice a materialului laminat etc.), cît și a variației proprietăților mecanice cu schema de reduceri aplicată.

În diferitele lucrări menționate, de cele mai multe ori referirile se fac la laminarea la rece.

Laminarea la cald implică spre deosebire de laminarea la rece, influența mult mărită a cel puțin 3 factori și anume :

a) efectul vitezei mari de comprimare a materialului supus deformării ;

b) efectul temperaturii de prelucrare și de sfîrșit de laminare (care include și pe cel al transformării

$$\alpha \rightleftarrows \gamma;$$

c) efectul compoziției chimice a oțelului considerat.

În prezenta lucrare, se prezintă rezultatele unor încercări experimentale executate atît în laborator, cît și în condiții de uzină și care caută să lămurească cum influențează *intensitatea* regimului de laminare *la cald* asupra variației valorilor rezistenței la rupere, limitei de curgere și alungirii relative (adică dacă schimbarea regimului de laminare la cald tinde sau nu să modifice izotropia relativă a valorilor acestor proprietăți în tabla laminată luată în considerare).

Prima serie de eșantioane a fost laminată la un laminor experimental pe cilindrii netezi avînd diametrul de 150 mm. Oțelul din care erau confecționate, avea următoarea analiză chimică: C — 0,09%; Mn — 0,42%; Si — 0,01%; P — 0,04%; S — 0,03%.

Epruvetele aveau dimensiunile uniforme (150 × 15 × 15 mm) și au fost încălzite pînă la 1080°C într-un cuptor de laborator tip „Siemens-

Tabela 2

Schemele de reduceri adoptate în cursul experiențelor de laborator

Nr. crt.	Reducerea succesivă a grosimii în mm	Nr. de treceri
1	15 — 1,5	1
2	15 — 5 — 1,5	2
3	15 — 3 — 1,5	2
4	15 — 6,5 — 3,5 — 1,5	3
5	15 — 5,5 — 2 — 1,5	3
6	15 — 8,2 — 5 — 1,5	3
7	15 — 8,4 — 3,4 — 1,5	3
8	15 — 10 — 6,4 — 2,5 — 1,5	4
9	15 — 8,7 — 4,5 — 2 — 1,5	4
10	15 — 10 — 5 — 2 — 1,5	4
11	15 — 10 — 6 — 3 — 1,5	4
12	15 — 7,5 — 5,5 — 3,8 — 2 — 1,5	5
13	15 — 8 — 6 — 4 — 2,2 — 1,5	5
14	15 — 8,5 — 5 — 3,5 — 2,8 — 2,3 — 1,5	6
15	15 — 11 — 10 — 7,3 — 5 — 3 — 1,5	6
16	15 — 13,7 — 11,5 — 9 — 5,3 — 2,8 — 1,5	6
17	15 — 12 — 9 — 6,5 — 4,3 — 2,5 — 1,5	6
18	15 — 14 — 12 — 10 — 8 — 6 — 4,6 — 3 — 1,5	8
19	15 — 13,5 — 12,5 — 9 — 8 — 5 — 4 — 3 — 1,5	8

Plania". Temperatura finală de laminare nu a scăzut sub 900°C (atît temperatura inițială, cît și cea finală sînt considerate la cuptor). Pierderile de căldură de la cuptor și pînă la laminor au fost neglijate, ele fiind foarte mici datorită distanței neînsemnate și au fost considerate aceleași pentru toate probele. Laminarea s-a executat pornindu-se de la secțiunea inițială de 15 × 15 mm pînă la atingerea unei secțiuni finale de 30 × 1,5 mm. Pentru a se realiza această bandă, s-au imaginat diferite scheme de reducere, pornindu-se cu un număr relativ ridicat de reduceri și ajungîndu-se la un număr extrem de mic, conform datelor prezentate

în tabela 2. În acest fel, pentru o valoare constantă a gradului total de reducere $\left(\Delta h_{tot} = \frac{15}{1,5} = 10\right)$, s-au realizat mai multe scheme cu repartizare diferită a reducerilor parțiale (pe trecere).

Căderea totală de temperatură (de la 1080 pînă la 900°C) a fost repartizată uniform pe numărul de treceri respectiv. După fiecare trecere, bara era reîncălzită spre a se atinge temperatura prescrisă pentru trecerea următoare. Suprafața cilindrilor a fost mereu curățată în scopul menținerii unor condiții identice de deformare pentru toate probele. Din benzile astfel obținute, s-au executat epruvete de tracțiune, care au fost încercate la o mașină universală „Schoper", cu înregistrarea grafică a curbelor efort-alungire. În tabela 3 sînt redate valorile rezistenței la rupere σ_r și a alungirii $\Delta l\%$ pentru cîteva serii de probe laminate la care numărul n de treceri a fost același (însă a variat valoarea reducerii pe fiecare trecere). Se poate constata că variațiile lui σ_r au loc într-un interval foarte strîns de valori. Pentru $\Delta l\%$ această variație are loc într-un interval mai larg, deși nu în toate cazurile.

Tabela 3

Valorile lui σ_r și $\Delta l\%$ la diferite scheme de reduceri adoptate (pentru n = const.)

Nr. treceri	Schema de reducere	$\Delta l\%$	σ_r
$n = 4$ treceri	15 — 10 — 6,4 — 2,5 — 1,5	22	32,4
	15 — 8,7 — 4,5 — 2 — 1,5	25,8	26,8
	15 — 10 — 5 — 2 — 1,5	23,4	27
	15 — 10 — 6 — 3 — 1,5	31,8	30
$n = 3$ treceri	15 — 6,5 — 3,5 — 1,5	27,2	33,6
	15 — 5,5 — 2 — 1,5	27,4	28
	15 — 8,2 — 5 — 1,5	29	31,8
	15 — 8,4 — 3,4 — 1,5	29	31
$n = 6$ treceri	15 — 12 — 9 — 6,5 — 4,3 — 2,5 — 1,5	21,6	29,6
	15 — 8,5 — 5 — 3,5 — 2,8 — 2,3 — 1,5	21,2	29
	15 — 11 — 10 — 7,3 — 5 — 3 — 1,5	28,4	26
	15 — 13,7 — 11,5 — 9 — 5,3 — 2,8 — 1,5	27,5	30,8

Din examinarea comparativă a acestor date, se poate afirma că aplicarea unor regimuri intensive de laminare, cu $\Delta h > 50\%$ pe o trecere, nu duce la micșorarea posibilității alungirii relative (exprimată de $\Delta l\%$). Variația în limite mai largi a lui $\Delta l\%$, menționată mai sus, demonstrează capacitatea ridicată de deformare plastică pe care materialul continuă să o manifeste independent de repartiția gradului de reducere relativă pe cele n treceri executate de la secțiunea inițială pînă la cea finală.

Și mai sugestivă apare compararea datelor obținute pentru probe laminate diferit (adică pentru $n = 1 \ldots 8$).

Astfel (fig. 1), dacă examinăm 7 curbe efort-alungire alese dintre cele mai semnificative și trasate pentru probe tăiate din benzi (fiecare din acestea fiind laminată cu altă valoare a lui n), se constată că nu există

deosebiri esenţiale în alura acestora. Domeniul de elasticitate este aproximativ acelaşi pentru toate probele încercate, independent de regimul de

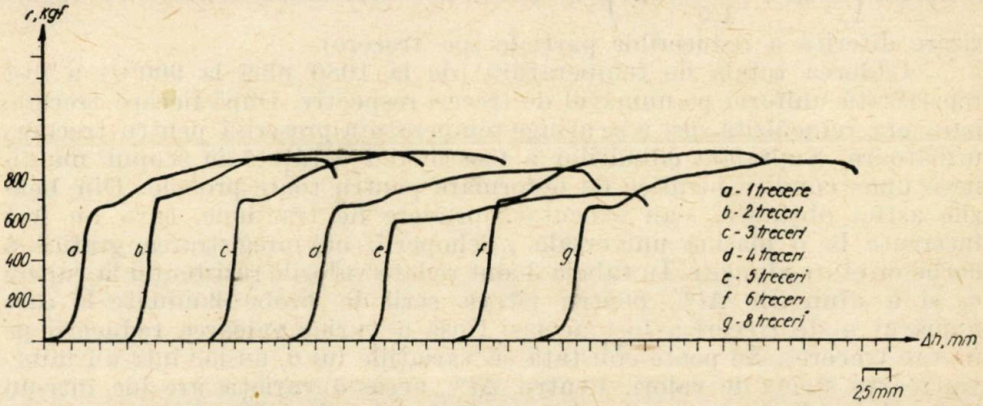


Fig. 1. — Aspectul curbelor efort-alungire pentru probele laminate cu aplicarea a diferite scheme de reducere în condiţii de laborator.

reduceri aplicat, cu excepţia cazului pentru care $n = 5$ (în acest caz, se constată o micşorare a valorilor proprietăţilor mecanice). Porţiunile caracterizînd domeniul de curgere al materialului, au aspect asemănător pentru toate curbele şi valorile lui F_c şi Δl (alungirea citită la maşină) la care se produce curgerea, şi variază destul de puţin. Acelaşi lucru se poate spune şi despre zona deformaţiilor plastice propriu-zise.

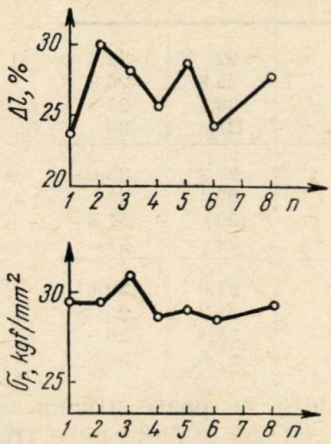


Fig. 2. — Variaţia rezistenţei la rupere σ_r şi a alungirii relative $\Delta l\,\%$ pentru probele laminate în condiţii de laborator.

Pentru o reprezentare mai clară, în figura 2 se indică variaţia în funcţie de n a rezistenţei la rupere σ_r şi a alungirii relative $\Delta l\,\%$ (calculate ca valori medii pentru fiecare regim de reduceri separat). Se vede clar, că numărul de treceri adoptat, nu are o influenţă determinantă asupra lui σ_r şi $\Delta l\,\%$. Fără a se schimba condiţiile generale ale laminării (compoziţia materialului, temperatura de laminare, viteza de lucru, gradul total de reducere etc.), însă variind doar numărul total de treceri n, se vede că principalele proprietăţi mecanice variază puţin.

A doua serie de experienţe a fost efectuată în condiţii uzinale la un laminor de tablă subţire duo reversibil cu diametrul cilindrilor de 650 mm. Drept material de laminare, s-au utilizat două oţeluri de compoziţie chimică indicată în tabela 4.

După cum se vede, atît compoziţia chimică a oţelului moale, cît şi intervalul temperaturilor de lucru, sînt apropiate de cele ale oţelului

laminat în condiții de laborator. Condițiile de lucru au fost cele utilizate în mod curent în cadrul tehnologiei de laminare la cald a platinelor în table subțiri. Întrucît succesiunea operațiilor a fost foarte rapidă, nu s-au

Tabela 4

Compoziția chimică a materialelor laminate în condiții de uzină

	C%	Mn%	Si%	S%	P%
Oțel carbon moale	0,09	0,39	0,02	0,02	0,02
Oțel silicios	0,09	0,25	1,77	0,02	0,02

putut măsura grosimile secțiunilor intermediare. S-au executat două variante de scheme tehnologice, indicate în tabela 5.

Tabela 5

Schemele de lucru adoptate pentru experiențele executate în condiții de uzină

Oțelul	Grosimea inițială în mm	Grosimea finală în mm	Nr. de treceri executate
Oțel carbon moale varianta I	9,5	3,4 3,4 3,2	5 4 8
Idem, varianta II	14	3,3 3,1 3,3 3,4	6 5 4 7
Oțel silicios varianta I	9,5	3,1 3,1 3,2	6 4 8
Idem, varianta II	12,6	3,2 3,4 3,0 3,2	4 5 6 3

Rezultatele obținute în condiții de uzină pe oțelul carbon moale sînt comparabile cu cele din laborator, compozițiile celor două materiale fiind apropiate. Al doilea oțel încercat numai în uzină, este laminat în mod curent în uzina respectivă. Dat fiind faptul că siliciul, prezent în cantitate mai ridicată, ar trebui să aducă o înrăutățire a proprietăților mecanice ale tablei laminate (mai ales la ultimile treceri) s-a considerat că datele obținute vor fi semnificative sub raportul aprecierii influenței regimului de laminare asupra valorii principalelor caracteristici mecanice.

Probele de tracțiune au fost tăiate orientat pe tablele de grosimi finale și anume axa lor longitudinală forma cu direcția de laminare un unghiu α variabil ($\alpha = 0°, 15°, 30°, \ldots, 90°$).

Tăierea probelor după direcții diferite, a fost făcută spre a se vedea dacă în cazul laminării la cald se poate evidenția o anizotropie a proprie-

tăților mecanice ale tablelor laminate, variindu-se regimul de reduceri pentru unul și același grad de reducere totală.

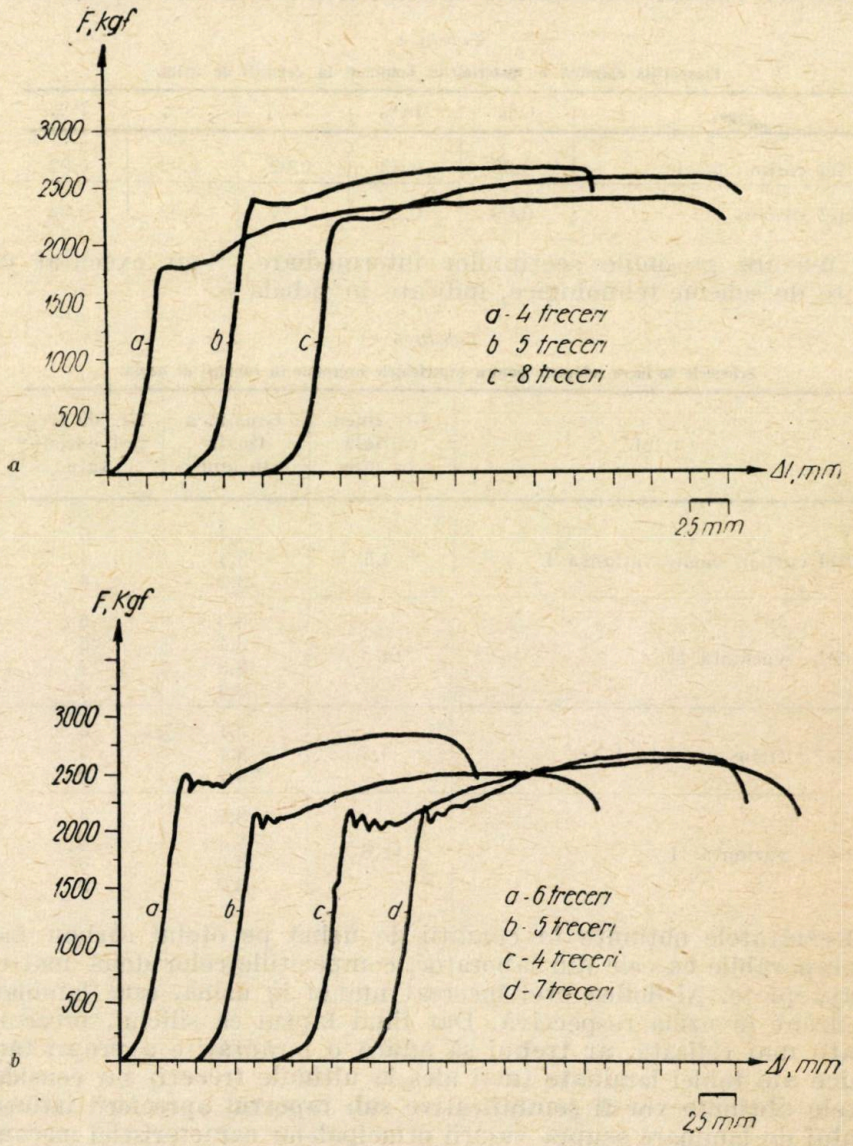


Fig. 3. — Aspectul curbelor efort-alungire pentru oțelurile laminate în condiții de uzină. *a* — oțel carbon moale, varianta I; *b* — oțel carbon moale, varianta II.

La trasarea diagramelor pentru fiecare punct s-au executat în medie 3 ... 4 încercări. În figura 3 se redau cîteva din diagramele cele

mai tipice pentru cele patru variante de laminare de uzină indicate în tabela 5. Se observă că alura lor variază destul de puțin o dată cu variația

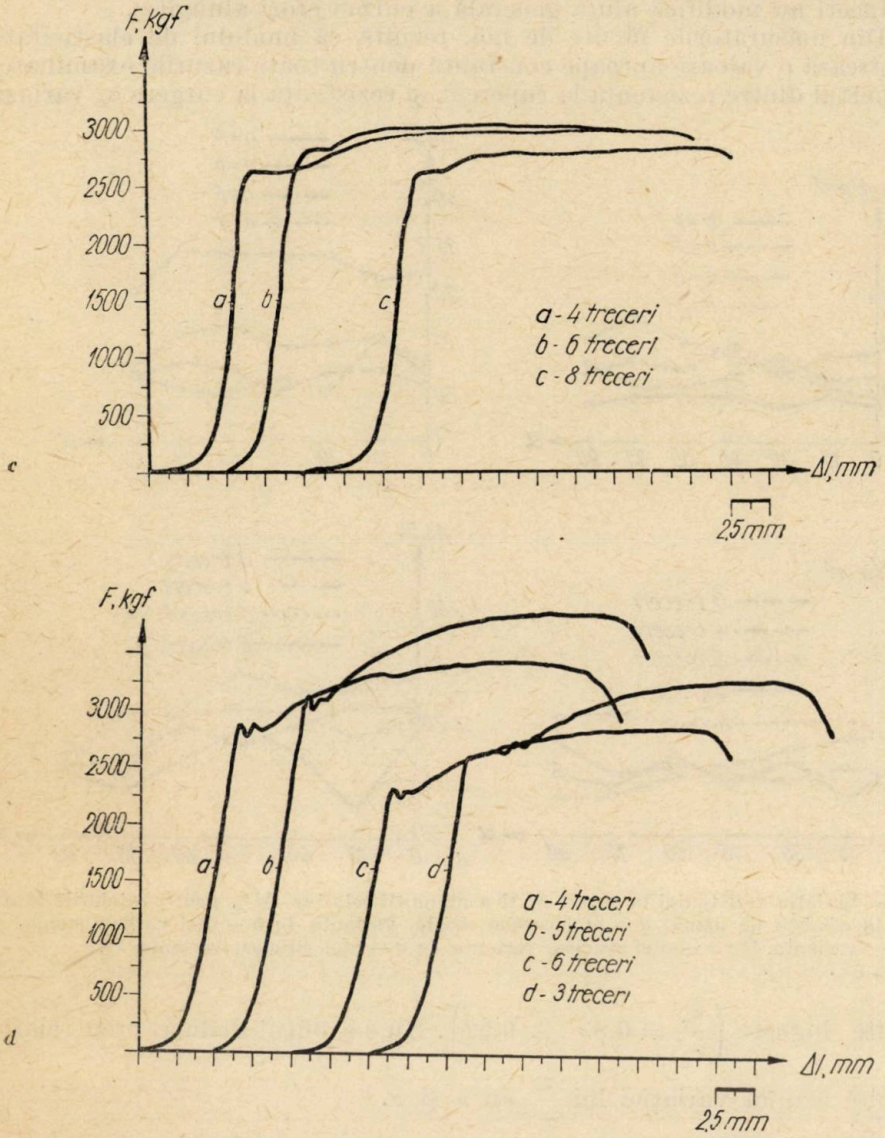


Fig. 3. — Aspectul curbelor efort-alungire pentru oțelurile laminate în condiții de uzină. *c* — oțel silicios, varianta I; *d* — oțel silicios, varianta II.

lui n și α. În special, limitele de curgere și domeniile de curgere plastică a materialului sînt sensibil similare. O comparare a curbelor din figura 3*a*, *b*, cu cele din figura 1, arată că rezultatele obținute în laborator pe

același material, confirmă sub aspect calitativ datele provenite din încercările uzinale (în sensul că pentru un material dat, schimbarea schemei de reduceri nu modifică alura generală a curbei efort-alungire).

Din măsurătorile făcute de noi, rezultă că modulul de elasticitate își păstrează o valoare aproape constantă pentru toate cazurile examinate, iar raportul dintre rezistența la rupere σ_r și rezistența la curgere σ_c variază

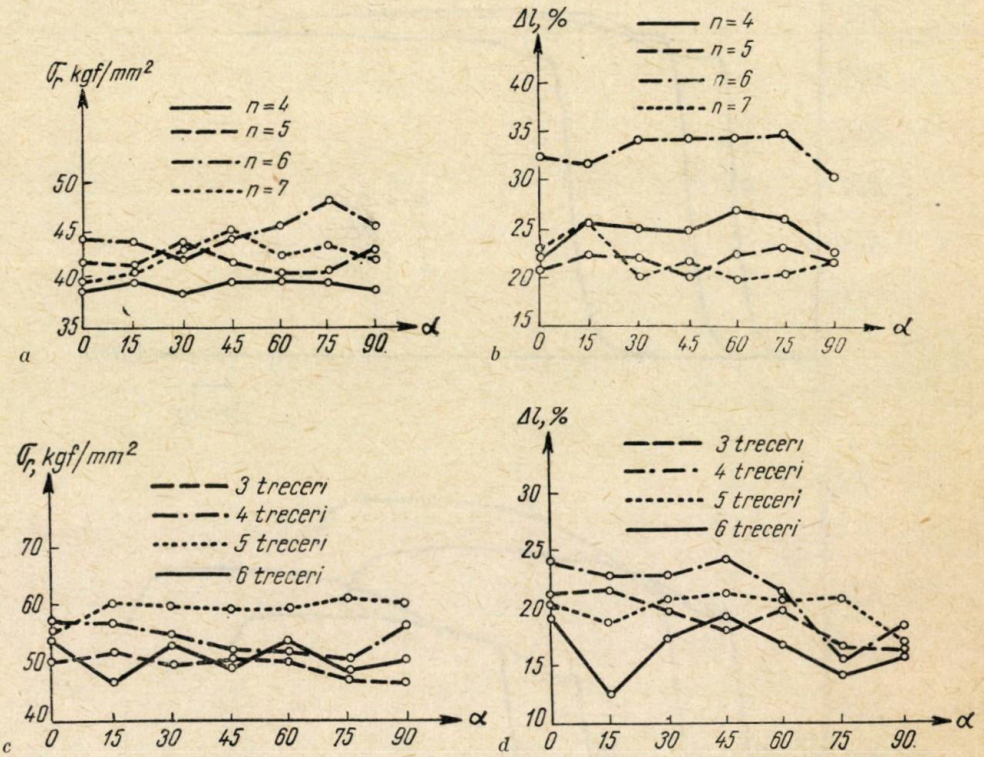


Fig. 4. — Variația rezistenței la rupere σ_r și a alungirii relative $\Delta l\%$ pentru oțelurile laminate în condiții de uzină. *a* — oțel carbon moale, varianta I; *b* — oțel carbon moale, varianta II; *c* — oțel silicios, varianta I; *d* — oțel silicios, varianta II.

în limite înguste $\left(\frac{\sigma_r}{\sigma_c} = 0{,}85 \ldots 0{,}92\right)$. Nu s-a putut deduce vreo relație deosebită asupra variației lui $\frac{\sigma_r}{\sigma_c}$ cu n și α.

Variația în funcție de α și n a rezistenței la rupere σ_r a materialului laminat și a alungirii relative $\Delta l\%$ (măsurată între reperele epruvetei) a putut fi pusă în evidență mult mai ușor (fig. 4). Se vede din examinarea graficelor, că pentru o orientare dată, această variație se face în limite relativ înguste de valori, și chiar acolo unde împrăștierea punctelor reprezentative este mai mare, se constată că deși regimul de laminare a fost

intensificat (în sensul micșorării lui n), nu intervine în mod necesar o înrăutățire corespunzătoare a caracteristicilor mecanice ale tablei laminate.

Dacă pentru fiecare orientare, vom lua o medie a valorilor caracteristicilor mecanice, se poate trasa o dreaptă aproximativ paralelă cu axa absciselor. Aceasta înseamnă că intensificarea procesului de laminare prin micșorarea numărului de treceri nu modifică (sau modifică puțin) caracteristicile finale de rezistență ale materialului (mai ales σ_r, σ_c și $\Delta l\%$), fără ca să sufere compactitatea materialului.

Pentru unul și același regim de deformare (n = const.), se constată că starea inițială de cvasiizotropie a tablei laminate la cald poate fi într-o anumită măsură dereglată, tinzînd către o anizotropie, care este de cele mai multe ori mai pronunțată pentru valorile extreme ale lui α (0° și 90°). Lucrul acesta este valabil mai ales pentru valori mai ridicate ale gradului mediu de reducere. Fiind vorba de laminare la cald, executată în intervalele prescrise de temperaturi, este puțin probabil ca această anizotropie să se explice prin existența unei orientări preferate a grăunților în ansamblul tablei laminate. Conținutul scoborît de carbon, precum și regimul de treceri adoptat impun mai degrabă ideea că direcționalitatea menționată se datorește în primul rînd unei anumite dispuneri a incluziunilor nemetalice în funcție de axa după care s-a făcut tracțiunea probelor.

Primită la redacție la data de 7 decembrie 1961

ОПЫТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ, КАСАЮЩИЕСЯ ВЛИЯНИЯ ИНТЕНСИВНОСТИ ДЕФОРМАЦИИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ МАРОК ГОРЯЧЕКАТАНОЙ ТОНКОЛИСТОВОЙ СТАЛИ

РЕЗЮМЕ

Излагаются некоторые результаты в связи с рядом опытных исследований, касающихся зависимости основных механических свойств некоторых сталей, катанных в виде полос и листов, от интенсивности режима пластической деформации в горячем состоянии.

Опытные прокатки, выполненные как на лабораторном стане, так и на заводе, на двух разных марках стали (мягкая углеродистая сталь и кремнистая сталь) показали, что в данных условиях работы (температура, химический состав материала и пр.) механические свойства конечного изделия немного изменяются или совсем не изменяются с применяемым режимом обжатия (среднее значение обжатия за один проход).

Из рассмотрения представленных опытных данных следует, что производительность процесса горячей прокатки листовой стали может

быть увеличена за счет уменьшения числа проходов, без ущерба для качества материала (особенно в отношении изменения конечных механических свойств).

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Вид кривых ,,усилие-удлинение'' для катаных проб с применением различных схем обжатия в лабораторных условиях.

Рис. 2. — Изменение прочности на разрыв σ_n и относительного удлинения Δl % для проб, прокатанных в лабораторных условиях.

Рис. 3. — Вид кривых ,,усилие-удлинение'' для сталей, прокатанных в заводских условиях.

а — мягкая углеродистая сталь, вариант I,
б — мягкая углеродистая сталь, вариант II,
в — кремнистая сталь, вариант I,
г — кремнистая сталь, вариант II.

Рис. 4. — Изменение прочности на разрыв σ_n и относительного удлинения Δl % для сталей, прокатанных в заводских условиях.

а — мягкая углеродистая сталь, вариант I,
б — мягкая углеродистая сталь, вариант II,
в — кремнистая сталь, вариант I,
г — кремнистая сталь, вариант II.

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES AU SUJET DE L'INFLUENCE DE L'INTENSITÉ DE DÉFORMATION SUR LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DE CERTAINES TÔLES MINCES LAMINÉES À CHAUD

RÉSUMÉ

Les auteurs relatent leurs résultats relatifs à une série d'essais concernant la dépendance des propriétés mécaniques fondamentales de certains aciers laminés sous forme de bandes et de tôles en fonction de l'intensité du régime de déformation plastique à chaud.

Les laminages expérimentaux, effectués aussi bien à l'aide d'un laminoir de laboratoire que dans une usine, avec deux aciers différents (acier au carbone doux et acier siliceux), ont montré que dans des conditions établies (température, composition chimique des matériaux, etc.), les propriétés mécaniques du produit fini varient peu, ou pas du tout, avec le régime de réduction appliqué (valeur moyenne de la réduction par passe).

Il ressort, de l'examen des données expérimentales présentées que le rendement du processus de laminage à chaud des tôles peut être augmenté par la diminution du nombre des passes, sans que la qualité du matériel en souffre (surtout sous le rapport de la variation des propriétés mécaniques finales).

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Aspect des courbes effort-allongement des échantillons laminés en appliquant différents schémas de réduction dans des conditions de laboratoire.

Fig. 2. — Variation de la résistance à la rupture σ_r et de l'allongement relatif $\Delta l\%$ des échantillons laminés au laboratoire.

Fig. 3. — Aspect des courbes effort-allongement des aciers laminés en usine.

a — acier au carbone doux, variante I,
b — acier au carbone doux, variante II,
c — acier siliceux, variante I,
d — acier siliceux, variante II.

Fig. 4. — Variation de la résistance à la rupture σ_r et de l'allongement relatif $\Delta l\%$ des aciers laminés en usine.

a — acier au carbone doux, variante I,
b — acier au carbone doux, variante II,
c — acier siliceux, variante I,
d — acier siliceux, variante II.

BIBLIOGRAFIE

1. И. М. Павлов, *Теория прокатки.* Металлургиздат, ed. 1938 и 1950.
2. С. И. Губкин, *Деформация цветных металлов и сплавов.* Металлургиздат, 1949.
3. А. В. Третяков, К. М. Радченко, *Изменение механических свойств металлов и сплавов при холодной прокатке.* Металлургиздат, Москва, 1960.
4. А. А. Диник, В. П. Гречико, *Труды института черной металлургии* (прокатное производство), **IX**, 79—81 (1957).
5. А. П. Чекмарев, Сборник *Прокатное и трубное производство.* 1958, 75—92.
6. Koike, Yosaku, Toda Yoiti, Tihara Kunisuke şi Kuwahata Tuneo, Tetsu to hagane, **45**, *10*, 1152—1157 (1959) (trad. în l. rusă).
7. М. М. Стернов, Стали, *9*, 824—828 (1960).
8. И. М. Павлов, Р. Фишгольд, Сборник *Обработка стали и сплавов*, *41*, Металлургиздат, 1957.
9. И. М. Павлов, Стали, I (1947).
10. С. А. Кушакевич, Металлург., *10—11* (1939).
11. R. I. Burns, R. H. Reyer, Sheet. Met. Ind., aprilie (1958).
12. C. Crussard, G. Romey, D. Lajeunesse, M. Angeli, Mém. scientifiques de la Revue de Métallurgie, **LVIII**, *3*, 183—202 (1961).
13. R. L. Whitelley, Transactions ASM, **52**, 154—169 (1960).
14. W. Truszkowski, Acta Metallurgica Sinica, *4*, *2*, iunie (1959).
15. D. V. Wilson, R. D. Butlwe, B. B. Moretin, Journal of Iron & Steel Institute, aug. (1961).

CONTRIBUȚII LA ELABORAREA PULBERILOR MAGNETICE UTILIZABILE ÎN TEHNICA AGRICOLĂ

DE

ALEXANDRU DOMȘA, LIVIU BOTHA și ATTILA PÁLFALVI

I. Ca materiale magnetice, pulberile de fier se utilizează în industrie sub două forme și anume : fie drept materie primă pentru elaborarea diferiților magneți, fie ca pulberi finisate, dar necompactizate, aplicabile la cuple electromagnetice, în defectoscopia magnetică, la selectarea semințelor de trifoliene pe cale electromagnetică etc.

În ambele grupe de aplicații electromagnetice, pulberile de fier necesită caracteristici variate. Deși principalul parametru al unei astfel de pulberi este susceptibilitatea magnetică, fiecare sortiment mai trebuie să întrunească și alte caracteristici, de alt ordin, care pot fi hotărîtoare în privința eficacității lor aplicative în domeniul pentru care sînt destinate. Este vorba de parametri fizico-chimici și tehnologici, care — după cum se știe — variază de la un produs la altul, și datorită cărora, unele pulberi magnetice corespund scopului, iar altele nu. Acești parametri depind și pot fi influențați în mare măsură de procedeul de fabricație adoptat.

În consecință, utilizarea rațională a pulberilor de fier în fiecare domeniu din cele menționate, trebuie să se bazeze pe un studiu al acestor parametri și apoi, pe o alegere judicioasă a procedeului de fabricație.

În cele ce urmează se prezintă criteriile după care au fost realizați parametrii optimi pentru pulberea magnetică necesară la selectarea electromagnetică a semințelor de trifoliene produse în agricultură.

II. Pentru determinarea parametrilor necesari unei astfel de pulberi, s-au studiat fenomenele ce au loc în procesul de selectare pe cale electromagnetică a impurităților existente în semințele brute și s-au stabilit următoarele condiții pe care trebuie să le satisfacă pulberea magnetică :

1) forma și repartiția granulometrică adecvată ;
2) aderență la impurități ;
3) susceptibilitatea magnetică înaltă ;

4) să nu altereze aspectul macroscopic al semințelor sănătoase trecute prin separatorul electromagnetic;

5) rezistența la oxidare în contact cu aerul atmosferic.

1. Mărimea granulelor, repartizată procentual în masa totală a pulberii, trebuie să fie în concordanță cu mărimea, structura suprafeței și forma corpurilor străine — și în primul rînd a semințelor de cuscută — ce urmează a fi extrase din sămînța brută pe cale electromagnetică prin intermediul particulelor metalice aderente. Din acest motiv, granulația

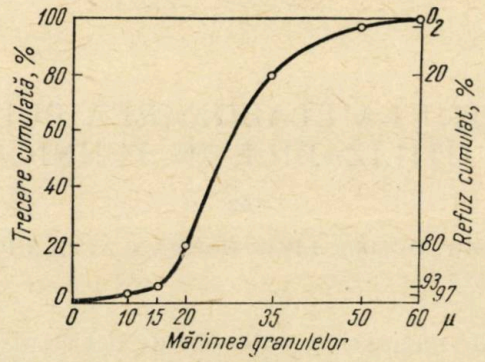


Fig. 1

maximă admisă pentru particulele metalice este de 60 microni, iar sub această limită, particulele trebuie să prezinte o granulație procentuală corespunzătoare curbei din figura 1.

Curba din figura 1 s-a determinat prin clasare procentuală, prin metoda sedimentării în curent de apă [1] conform legii lui Stockes.

Din figură rezultă că o pulbere eficace trebuie să acopere domeniul de granulații sub 15 microni într-un procentaj de 7,5%, iar domeniul dintre 20 și 35 microni, într-un procentaj de 60%. Domeniile esențiale ale curbei corespund cu posibilitatea maximă de aderare a pulberii în adînciturile și defectele de suprafață pe care le prezintă impuritățile existente în sămînța brută.

Aderența particulelor metalice la aceste impurități depinde și de forma particulelor. Pe baza studiului efectuat, se constată că probabilitatea de aderență este cea mai mare cînd forma particulelor este aceea a unei lamele încovoiate, bombate, sau a unor frînturi de filamente curbe (fig. 2).

2. Aderența la impurități este influențată negativ de forma sferoidală și de frînturi de sferă, precum și de forma poliedrică a particulelor metalice (fig. 3).

Este defavorabilă, de asemenea, asperitatea naturală pe care o prezintă pulberile de oxizi de fier, precum și pulberile de fontă sau oțel oxidate superficial.

Fenomenul intim al aderenței particulelor metalice la granulele de impurități aflate în sămînța brută și în special la granulele de cuscută, nu este încă elucidată. Se știe că semințele de cuscută prezintă o suprafață

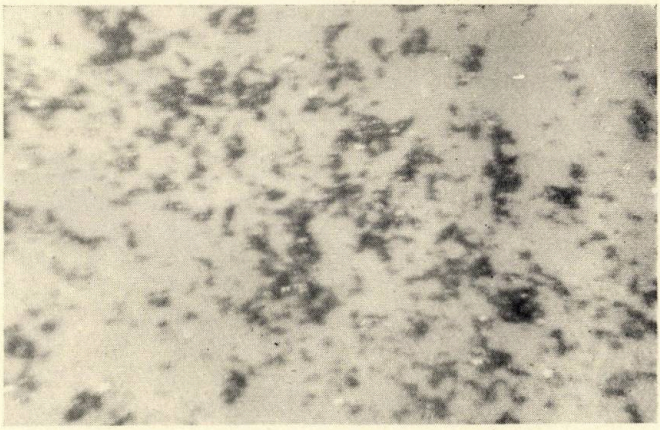


Fig.2

Fig. 3

rugoasă, în timp ce semințele de trifoliene o suprafață lucie. Am constatat în plus că semințele de cuscută au o greutate specifică inferioară greutății specifice a semințelor de trifoliene. Făcînd de exemplu comparația cu semințele de trifoi, diametrele lor sînt sensibil apropiate, în timp ce greutatea lor specifică diferă în raport de 0,5—0,7.

Deși se pot naște presupuneri că orice sortimente de pulberi magnetice pot deveni mai aderente prin tratarea lor cu anumite soluții chimice, experimentînd astfel de soluții, nu am obținut rezultate concludente. Cert este că o pulbere de fier corect elaborată pentru scopul de mai sus, nu necesită adaosuri aderente. Dacă ele totuși se aplică, pot favoriza rezistența ei la oxidare și eficacitatea de selectare, cu condiția ca particulele pulberii să prezinte o granulație fină, corespunzătoare figurii 1 și o formă specială, menționată mai sus. În schimb, o pulbere cu o granulație și formă necorespunzătoare, nu-și îmbunătățește eficacitatea prin adaosuri de soluții aderente.

Drept impuritate antiaderentă trebuie considerat grafitul. Acesta nu este reținut de apa care se adaugă în timpul amestecului semințelor brute cu pulberea magnetică, în schimb aderă ușor la impurități și formează un strat izolant antiaderent, împiedicînd contactul direct cu particulele metalice. Pulberile de fontă, sau alte sortimente de pulberi magnetice care conțin grafit în stare liberă, vor fi deci mai puțin eficace.

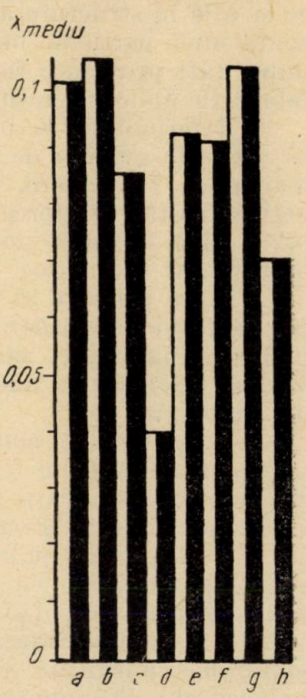


Fig. 4

a — Gampper 60, *b* — $A_5$60 Institutul politehnic Cluj, *c* — Electrolitic parțial oxidat, *d* — Oxizi de fier, *e* — RZ60 Mannesmann, *f* — Fontă parțial decarburată, *g* — FREMInstitutul politehnic Cluj, *h* — Pulverizare cu arc urmată de oxidare în apă.

3. Susceptibilitatea magnetică relativă a mai multor sortimente de pulberi de fier a fost studiată de un grup de autori din colectivul nostru [2], și este reprezentată în figura 4. Din această figură rezultă cîteva concluzii utile pentru tehnologia de fabricație și anume :

— pulberile oxidate, indiferent de proveniența lor tehnologică, prezintă o susceptibilitate magnetică scăzută ;

— pulberile de oțel elaborate prin procedeul mecanic prezintă cele mai înalte valori de susceptibilitate magnetică relativă ;

— pulberile de fier electrolitic, dacă sînt neoxidate și bine finisate mecanic, prezintă de asemenea o susceptibilitate magnetică înaltă ;

— pulberile obținute prin pulverizarea fontei lichide urmată de o decarburare și reducere se încadrează de asemenea în grupa pulberilor cu susceptibilitate magnetică ridicată.

Comportarea diferitelor particule de pulberi de fier în cîmp magnetic a fost urmărită și sub alte aspecte, ca de exemplu în funcție de compoziția chimică și de forma particulelor.

Compoziția chimică a pulberilor metalice, mai ales în cazul aplicației luate în prezentul studiu, trebuie considerată sub două aspecte. În primul rînd se determină compoziția chimică a particulelor metalice de bază (fontă, oțel), punîndu-se în evidență prezența diferitelor elemente ce se află în structura acestora. În al doilea rînd se ține seama și de prezența unor particule nemetalice care eventual apar în masa pulberii, ca impurități provenite fie din materia primă, fie datorită procedeului de fabricație aplicat (grafit, bioxid de siliciu, argilă, sulf etc.).

Referindu-ne la primul aspect, experiențele noastre au confirmat că prezența oxizilor de fier influențează negativ valoarea susceptibilității magnetice. În schimb, pulberile de oțel prezintă o susceptibilitate magnetică înaltă. Creșterea conținutului de carbon a acestor pulberi de la 0,1% pînă la 1,0% nu influențează în mod sensibil valoarea susceptibilității lor magnetice.

În ce privește al doilea aspect al compoziției chimice, impuritatea frecventă și dăunătoare este grafitul. Nu vin în considerare bineînțeles pulberile inferioare, obținute fie direct din minereuri sărace, fie prin simpla măcinare a fontei, care pot conține procentaje mai însemnate de impurități.

Urmărindu-se comportarea pulberilor de fier în cîmp magnetic, se mai constată unele deosebiri determinate și de forma particulelor. Pulberile în formă lamelară sau de filamente se orientează în cîmp magnetic, fenomen mai puțin accentuat în cazul particulelor sferoidale, sau poliedrice.

4. Granulele pulberii aderă într-un anumit procent și la semințele sănătoase, mai ales cînd întîlnesc defecte de suprafață. Practica ne confirmă că multe din particulele metalice rămîn astfel în masa semințelor purificate, nefiind atrase de electromagneți. Rămîn de asemenea în masa semințelor purificate și toate granulele de impurități nemagnetice ale pulberii metalice adăugate. Ca urmare, produsul purificat magnetic poate rezulta cu o colorație mai mult sau mai puțin accentuată, cauzată de aceste resturi. Pulberile de oțel, lipsite de oxizi, de grafit, sulf, în stare liberă, nu colorează dezavantajos produsul finit. Colorația este însă ușor de perceput cînd se utilizează pulberi ce conțin impuritățile menționate.

Pentru evitarea colorației se preferă pulberi de oțel cu o strălucire natural mai accentuată. Gradul de strălucire al acestor pulberi nu este determinat nici de conținutul de carbon și nici de diverse adaosuri chimice, ci se datorește procesului tehnologic de fabricație. Pulberile elaborate prin dezintegrare mecanică în mori cu vîrtej sînt totdeauna mai strălucitoare decît cele elaborate prin electroliză, prin reducere, sau prin pulverizare. Pe de altă parte practica a confirmat însă că pulberile de fier suficient de pure sînt pe deplin eficace în operația de selectare a semințelor, chiar dacă nu prezintă o strălucire deosebită.

5. Sensibilitatea la oxidare a pulberilor de fier este mai accentuată numai în cazul celor fabricate prin electroliză. Asupra cauzelor acestei sensibilități mai accentuate la oxidare părerile cercetătorilor sînt împărțite [3].

În general însă, pulberile de fier elaborate în mod corect pot fi păstrate timp mai îndelungat fără să se oxideze, mai ales dacă li se aplică

și un tratament prealabil de protecție. Rezultate bune dă de exemplu soluția de parafină în benzină și altele.

III. Comparînd condițiile analizate cu caracteristicile generale ale pulberilor de fier cunoscute, rezultă că pentru scopul propus se ivesc două dificultăți principale și anume: forma specială a particulelor și repartiția lor granulometrică într-un domeniu de înaltă finețe.

Problemele de bază ale producției industriale de pulberi cu destinația menționată sînt tocmai acelea de a realiza în condiții economice a acestei granulații și forme. Ori ce procedeu industrial luat în discuție, va putea fi considerat corespunzător pentru acest scop numai în măsura în care poate satisface sub aspect tehnic și economic aceste două condiții principale.

Pentru alegerea procedeului corespunzător acestor condiții, pot fi luate în discuție următoarele procedee tip, realizate și în țara noastră pe scară mai mare sau mai mică:

a) electroliza soluțiilor apoase a sărurilor de fier;
b) pulverizarea fontei lichide urmată de decarburare;
c) reducerea termochimică a oxizilor de fier;
d) dezintegrarea mecanică a materialului din oțel pregranulat.

În realitate, aceste procedee tip se compun nu numai din operațiile de bază de la care își trag denumirea, ci mai conțin și alte operații tehnologice cu caracter secundar. Acestea din urmă diferă adesea prea puțin de la un procedeu la altul. De exemplu, recoacerea în atmosferă reducătoare se aplică nu numai în procedeul electrolitic, ci și la reducerea oxizilor și uneori la dezintegrarea mecanică. La rîndul ei, dezintegrarea mecanică aplicată sub diferite regimuri, este o operație nelipsită la toate procedeele tip menționate. Ca urmare, se pot întîlni în industrie procedee care îmbină în diferite variante gama de operații tehnologice, cu scopul realizării cît mai avantajoase a produsului finit urmărit. Operațiile de bază, care caracterizează fiecare din cele patru procedee rămîn însă hotărîtoare în privința caracteristicilor fundamentale ale pulberii finite, putîndu-se vorbi de fapt de patru mari sortimente de pulberi feroase, corespunzătoare celor patru procedee tip.

În consecință, se consideră necesar să fie analizate în mod critic aceste procedee, pentru a se putea trage concluzii în vederea stabilirii unei tehnologii convenabile sub aspect tehnic și economic în scopul propus.

a) *Procedeul electrolitic.* Materia primă o constituie tabla laminată de oțel. Atacată de electrolit, aceasta dă o sare de Fe, care prin disociere depune fierul pe catod sub formă de pulberi mai mult, sau mai puțin aglomerate. Studiul efectuat în țară asupra acestui procedeu [3] se caracterizează prin particularitatea că prin adăugarea de $(SO_4)_3Al_2$ în baia de electroliză, se limitează pericolul oxidării. Drept urmare, se poate renunța la operația ulterioară de reducere în mediu de hidrogen a pulberii depuse, operație considerată obligatorie în procedeul clasic al electrolizei fierului. Această simplificare reduce, evident, prețul de cost, dar deschide problema reproductibilității pe scară industrială a procedeului, rămasă deocamdată fără răspuns.

Produsul realizat pe scară redusă după acest procedeu, necesită o măcinare mecanică mai îndelungată, în urma căreia forma granulelor își pierde caracteristica inițială dendritică, iar finețea lor devine deosebit de accentuată. După această operație de finisare, produsul s-a dovedit pe deplin corespunzător în experiențele de selectare electromagnetică a semințelor. Repartiția granulometrică a acestei pulberi trecute prin sita de 60 microni este reprezentată conform determinărilor noastre în figura 5.

În general, pulberea electrolitică de fier prezintă caracteristici superioare atunci cînd este corect elaborată, dar prețul ei de cost se ridică pînă la de trei ori mai mare decît al pulberilor de fier elaborate prin celelalte procedee industriale. Se mai subliniază de asemenea dificultățile considerabile de reproducere pe scară industrială a electrolizei fierului pentru a se realiza o pulbere standard [4], [5], [6], [7], [8].

b) Pulverizarea fontei lichide, însoțită de o decarburare a pulberilor rezultate. Materia primă o constituie fonta lichidă elaborată în cuptor electric, în cuptor rotativ, sau în cubilou. Granulele rezultate conțin carbon și oxizi de fier, care prin recoacerea de decarburare și reducere, devin pulberi de oțel feritic de o granulație variabilă, ce poate fi întrucîtva îmbunătățită prin măcinare mecanică finală. Durata reacțiilor de decarburare și reducere se cuprinde între 2—4 ore la temperatura de 1000—1100°C. Datorită variației de la o încărcătură la alta a materialului destinat decarburării în privința conținutului de carbon și de oxigen, procesul de decarburare trebuie să fie precedat de fiecare dată de analize chimice și apoi de sortări și dozări corespunzătoare a diferitelor categorii de pulberi de fontă. Rezolvarea judicioasă a dozării încărcăturii și a duratei recoacerii la temperatura prescrisă, asigură formarea în cuptor a unei atmosfere reducătoare proprii compusă din CO + CO_2 în proporția optimă pentru reacțiile de decarburare și reducere. Ori chiar această fază a procesului tehnologic creează dificultăți și obligă ca stratul încărcăturii de pulbere să nu depășească grosimea de 20 mm [9].

Pulberea obținută conține particule fine sub 60 microni într-un procentaj de circa 20%, iar forma acestora este fie sferică, fie lenticulară [9]. Pulberea similară RZ Mannesmann conține particule fine într-un procentaj mai ridicat, forma lor este de asemenea sferică, sau de frînturi de sferă, iar repartiția granulometrică a fracțiunii fine sub 60 microni este determinată de noi în figura 5.

Atît din punct de vedere al formei, cît și al granulometriei, pulberea respectivă nu ar corespunde la operația de selectare electromagnetică. Este de presupus că printr-o finisare mecanică intensivă s-ar putea remedia concomitent atît forma, cît și finețea particulelor, astfel încît să devină corespunzătoare pentru aplicația menționată. Dar morile cu bile și cu role pot fi utilizate în acest procedeu numai înaintea operației de decarburare, deoarece ulterior acestea nu mai macină, ci doar aplatizează particulele de oțel feritic. Cu mai multe șanse de succes este utilizarea în faza finală a morii cu vîrtej [10]. Măcinarea mecanică în moara cu vîrtej a pulberii de oțel feritic reprezintă o cotă suplimentară, deloc neglijabilă, de majorarea prețului de cost.

c) *Reducerea termochimică a oxizilor de fier.* Varianta studiată în țară a acestui procedeu se caracterizează prin folosirea ca materie primă a foițelor de arsură de la laminoare, iar ca mediu reducător gazul metan [11]. Pentru scopul propus în prezentul studiu, pulberea rezultată necesită de asemenea o finisare mecanică finală.

d) *Măcinarea mecanică în mori cu vîrtej.* În acest caz, moara cu vîrtej nu servește doar ca mijloc de finisare a pulberilor elaborate prin alte procedee, ci întregul proces de dezintegrare se realizează prin măcinare mecanică. Materia primă o constituie sîrma de oțel moale pregranulată sub dimensiunea de 3 mm, precum și alte materiale din oțel moale care se pretează la pregranulare (deșeuri de la fabricile de cuie, bucăți de tablă etc.). Pulberea obținută este cunoscută în literatură sub numele de Hametag. Agregatul cu vîrtej realizat în țară [12] produce o pulbere cu caracteristici similare pulberii Hametag și prezintă totodată unele soluții originale de construcție, fiind superior tipului clasic.

Forma și finețea pulberii obținute în moara cu vîrtej se apropie cel mai mult de condițiile ideale ale selectării electromagnetice a semințelor, dar prețul ei de cost este mai ridicat decît al pulberilor elaborate prin procedeul *b*) și *c*).

Din cele de mai sus rezultă că în scopul aplicativ studiat, finisarea mecanică finală se impune în mod obligator la toate procesele descrise. Durata și eficacitatea acestei finisări, precum și costul ei, variază după felul cum a fost elaborată în prealabil pulberea brută și după tipul și gradul de perfecționare a agregatului mecanic de măcinare utilizat. Rezultă în continuare că un calcul corect al prețului de cost al produsului finit va trebui să țină seama atît de costul pulberii brute, cît și de costul finisării mecanice finale.

Iar dacă în urma acestei finisări mecanice mai rămîne o fracțiune importantă de particule mai mari de 60 microni, se impune rezolvarea separării ei și apoi a utilizării ei în alte scopuri.

IV. În fața necesității de a fabrica pe scară industrială o pulbere magnetică ale cărei caracteristici și preț de cost să corespundă, cercetarea de față a acordat prioritate procedeului reducerii termochimice asociat cu măcinarea mecanică. În consecință, atenția s-a îndreptat spre valorificarea pulberilor de oțel aliat cu crom STAS 1456—50.

Față de primul studiu publicat de autori asupra acestui material [13], tehnologia de fabricație propusă în cazul de față reprezintă o perfecționare sensibilă atît sub aspect tehnic, cît și economic.

Materia primă o constituie așchiile de oțel ce rezultă de la fabricile de rulmenți în cantități foarte mari și la un preț foarte redus. Dat fiind că mașinile moderne de rectificat inelele de rulmenți sînt prevăzute cu separatoare magnetice, așchiile rezultate se pot colecta în stare de înaltă puritate. Resturile de lichid de așchiere se îndepărtează prin încălzire sub protecție de gaz metan, sau de amoniac disociat. Pulberea brută prezintă o ușoară oxidare superficială și conține carbon legat în procentaj de 1—1,3%, corespunzător oțelului din care provine. De aceea, în etapa următoare are loc decarburarea și reducerea oxizilor, reacții ce se produc simultan la 1000°C sub protecție de amoniac disociat, în cuptoare speciale

cu trecere continuă. Pentru realizarea unei decarburări intensive, pulberea brută se amestecă în prealabil cu oxid de fier provenit din uscarea și măcinarea foițelor de arsură de la laminoare. Decarburarea și reducerea au loc după reacțiile :

$$FeO + C \rightleftarrows Fe + CO \quad (1)$$

$$C + CO_2 \rightleftarrows 2CO \quad (2)$$

$$FeO + CO \rightleftarrows Fe + CO_2 \quad (3)$$

Carbonul ce apare în aceste reacții se află dizolvat în Fe γ. Ca urmare se formează practic un amestec de circa 80% CO + 20% CO_2, care este o atmosferă reducătoare proprie.

În procesul tehnologic propus de noi se introduce în plus în cuptor și o mică cantitate de amoniac disociat pentru siguranță, în eventualitatea că în mod accidental atmosfera proprie din cuptor ar putea deveni oxidantă. Ca urmare, mai au loc și reacțiile

$$FeO + H_2 \rightleftarrows Fe + H_2O \quad (4)$$

$$C + 2H_2 \rightleftarrows CH_4 \quad (5)$$

$$CO_2 + H_2 \rightleftarrows CO + H_2O \quad (6)$$

în care hidrogenul provine din amoniacul disociat.

Gradul de decarburare poate fi dirijat prin adaos suplimentar de oxizi de fier. Practic acest adaos poate chiar depăși proporția stoechiometrică necesară decarburării intensive, deoarece surplusul de oxizi adăugați se reduc pe baza reacțiilor (3) și (4).

Fiind vorba de particule metalice care în stare brută au mărimea sub 0,2 mm, reacția de decarburare și de reducere are loc în toată masa lor și pe o adîncime de strat pînă la 40 mm.

Pulberea brută din oțel de rulmenți conține un procentaj practic constant de carbon (0,95—1,15%), încît amestecul cu oxizi nu mai trebuie recalculat înaintea fiecărei încărcături, iar reducerea și decarburarea au loc în condiții perfect reproductibile, necesitînd o durată de tratament de 45 minute. În cazul dozării corespunzătoare decarburării intensive, conținutul de carbon scade pînă la 0,06—0,15% iar cel de oxigen pînă la 0,5—1,0%.

În urma acestui proces pulberea se aglomerează sub formă de burete, iar dezintegrarea ei se realizează cu ușurință.

Avantajele procedeului descris rezultă atît din caracteristicile produsului finit, cît și din simplitatea și reproductibilitatea procesului tehnologic.

Principalele caracteristici ale pulberii denumită A5 I.P.C. (Institutul politehnic Cluj) sînt următoarele :

Granulația. Mărimea granulelor se situează în procentaj de circa 90% sub 60 microni, conform curbei din figura 5. În consecință, produsul finit poate fi utilizat integral în scopul studiat.

Forma granulelor este de filamente curbe și lamele încovoiate.

Densitatea aparentă

$$\gamma_a = 1{,}9 - 2{,}2 \text{ g/cm}^3 \text{ (liberă)}$$

$$\gamma_s = 3{,}0 - 3{,}2 \text{ g/cm}^3 \text{ (tasată)}$$

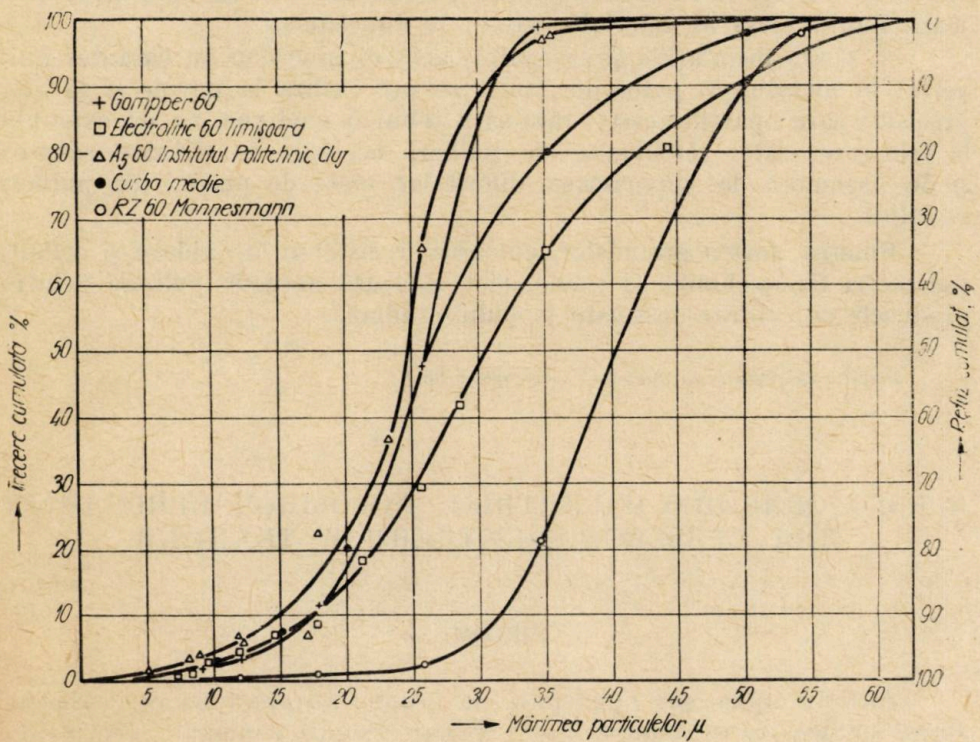


Fig. 5

Compoziția chimică

$$C = 0{,}10 - 0{,}15\%$$

$$O = 0{,}5 - 1{,}0\%$$

$$Cr = 0{,}4 - 1{,}65\%$$

grafit liber : lipsește.

Resturile de material abraziv provenit din operațiile de rectificare a rulmenților, chiar în cazul unei separări magnetice mai defectuoase, nu influențează deloc aplicabilitatea pulberii în scopul studiat.

În ce privește procesul tehnologic, se rezumă următoarele :

— Materia primă rezultă de la fabricile de rulmenți și de la laminoarele din țară, în cantități considerabile și la un preț foarte scăzut.

— Prelucrarea materiei prime se realizează în condiții reproductibile, datorită compoziției chimice uniforme și constante.

— Agregatele pretinse de tratamentul termochimic prescris se pot grupa în serie sau în paralel la aceeași sursă de atmosferă protectoare, iar dirijarea și controlul fiecărui agregat se poate efectua independent de celelalte. Prin urmare se pot pune în funcțiune numai atîtea agregate cîte sînt necesare în fiecare etapă, iar defecțiunea unui agregat nu deranjează bunul mers al celorlalte aflate în funcțiune.

— Toate instalațiile și agregatele acestui procedeu au caracter universal în metalurgia pulberilor, încît se pot utiliza la nevoie și la alte procedee care aparțin acestei ramuri a tehnicii moderne, ca de exemplu la fabricarea altor sortimente de pulberi necesare în diferite scopuri și de asemenea la sinterizarea diferitelor piese de mașini din pulberi metalice.

Finețea, forma granulelor, culoarea, rezistența la oxidare și ceilalți parametri fizico-chimici și tehnologici, situează această pulbere printre produsele de calitate destinate scopului studiat.

Primită la redacție la data de 28 octombrie 1961

К ИЗГОТОВЛЕНИЮ МАГНИТНЫХ ПОРОШКОВ, ПРИГОДНЫХ ДЛЯ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОЙ ТЕХНИКИ

РЕЗЮМЕ

Авторы приводят критерии, на основе которых были осуществлены оптимальные параметры для магнитного порошка, необходимого для электромагнитного отбора зерен клевера.

Для определения необходимых для подобного порошка параметров, подвергались исследованию явления, имеющие место в процессе отбора электромагнитным способом примесей, существующих в зернах; были установлены условия, которым должен удовлетворять магнитный порошок.

С целью выбора метода получения магнитного порошка, соответствующего установленным условиям, был взят на обсуждение ряд типовых методов, реализованных также и в РНР.

Для производства в промышленном масштабе магнитного порошка, характеристика и себестоимость которого являются удовлетворительными, авторы отдают предпочтение методу термохимического восстановления, ассоциированного с механическим помолом. Сырьем является стальная стружка, образующаяся на подшипниковых заводах в весьма больших количествах и по очень низкой цене.

CONTRIBUTION À L'ÉLABORATION DES POUDRES MAGNÉTIQUES UTILISABLES POUR L'AGRICULTURE

RÉSUMÉ

Les auteurs présentent les critériums ayant servi à obtenir des paramètres optima pour la poudre magnétique nécessaire à la sélection électromagnétique des semences de trifoliés produites en agriculture.

Pour la détermination des paramètres nécessaires d'une poudre de ce genre, ils ont étudié les phénomènes qui ont lieu dans le processus de sélection par la voie électromagnétique des impuretés existant dans les semences brutes et établi les conditions auxquelles doit satisfaire la poudre magnétique.

Pour le choix d'un procédé d'obtention de cette poudre magnétique, poudre remplissant les conditions établies, ils ont procédé à la discussion d'une série de procédés type, employés aussi en Roumanie.

Dans le but de fabriquer industriellement de la poudre magnétique, de caractéristiques et d'un prix de revient satisfaisants, ils ont accordé la priorité au procédé de réduction thermochimique associé à un broyage mécanique. La matière première est constituée par les copeaux d'acier produits en très grande quantité et à bas prix par les fabriques de roulements.

BIBLIOGRAFIE

1. E. LĂBUȘCĂ, *Introducere în metalurgia pulberilor*. Ed. Acad. R.P.R., București, 1957.
2. L. STĂNESCU, S. GOCAN, C. CODREANU, *Determinarea susceptibilităților magnetice relative a unor pulberi de fier*. Lucrări științifice, Institutul politehnic Cluj, 4 (1961).
3. G. FACSKO, I. RĂDOI, *Contribuții la problema fabricării pulberilor de fier electrolitic*. Buletinul științific și tehnic al Institutului politehnic Timișoara, **I** (15), 2 (1956).
4. Н. А. ГАЛАКТИОНОВА, *Водород в металлах*. Москва, 1959.
5. О. КУДРО, Е. ГИТМАН, *Электролитическое получение металлических порошков*. Киев, 1952.
6. Г. В. САМСОНОВ, С. Я. ПЛОТКИИ, *Производство железного порошка*. Москва, 1957.
7. I. LJUNGBERG, Stahl und Eisen, **74**, 5, 279—285 (1954).
8. — *Höganäs Iron Powder Handbook*. **I**, Sweden, 1957.
9. P. HERSCOVICI, M. SACHELARIE, V. MANOLACHE, *Cercetări pentru fabricarea pulberii de fier prin pulverizarea fontei lichide*. Cercetări metalurgice și miniere, **2**, București, 1960.
10. A. DOMȘA, G. MÜLLER, ST. KOVACS, V. MOLDOVAN, *Asupra procesului de dezintegrare a unor materiale de plasticitate ridicată în moara cu vîrtej I.P.C.* Lucrări științifice, **3**, Institutul politehnic, Cluj, 1960.
11. A. DOMȘA, A. PÁLFALVI, *Cercetări în domeniul obținerii pulberilor de fier tip FREM*. Studii și cercetări de metalurgie, **IV** (1959).
12. A. DOMȘA, G. MÜLLER, V. NICOLAE, V. MOLDOVAN, H. COLAN, *Contribuții la problema elaborării pulberilor metalice*. Lucrări științifice, **1**, Institutul politehnic Cluj (1958).
13. A. DOMȘA, A. PÁLFALVI, L. BOTHA, *Cercetări experimentale asupra caracteristicilor pulberilor provenite din oțel de rulmenți*. Lucrări științifice, **2**, Institutul politehnic Cluj (1959).

METODĂ SIMPLĂ PENTRU EVITAREA DEPUNERII DE MUSTĂȚI LA CREȘTEREA MONOCRISTALELOR DE SILICIU ÎN VID

DE

V. RITTENBERG, P. ROMAN şi B. DIDIV

În cursul topirii zonare în vid a siliciului are loc o evaporare intensă din zona topită, ceea ce duce la formarea unui depozit de siliciu pe peretele interior al tubului de cuarț (fig. 1).

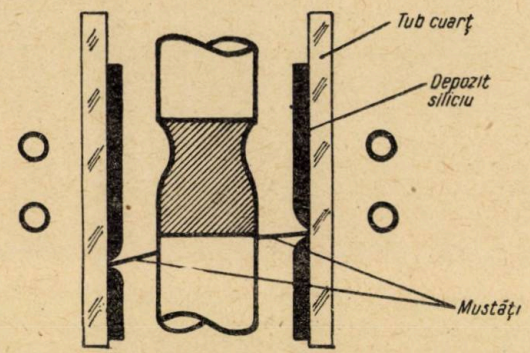


Fig. 1. — Reprezentare schematică a formării mustăților.

La răcirea depozitului în urma deplasării zonei topite, în urma contracției, de pe tub se desprind mustăți de siliciu care se separă din depozit.

Aceste mustăți se orientează în cîmpul electromagnetic ,,legînd" depozitul de bara de siliciu, după cum se poate vedea în figura 1.

Ulterior, la deplasarea mai departe a zonei topite, mustața se desprinde de pe tub rămînînd pe bară.

Datorită evaporării impurităților din zona topită, depozitul reprezintă o sursă de contaminarea a siliciului prin intermediul mustăților, în același timp, mustățile căzute în vecinătatea interfazei solid-lichid constituie centre de cristalizare care împiedică creșterea monocristalului. Din această cauză, în condiții normale de lucru, creșterea monocristalelor de siliciu prin metoda topirii zonare sub vid este dificilă.

După mai multe încercări s-a găsit o metodă pentru obținerea unui depozit aderent de tubul de cuarț, în care caz mustățile nu se mai formează. În acest scop, peretele interior al tubului a fost șlefuit cu carborund, depozitul de siliciu fiind foarte aderent astfel că s-a putut crește sistematic un monocristal de siliciu, printr-o singură trecere a zonei topite.

Prin șlefuirea tubului de cuarț acesta devine opac, astfel că zona topită nu se mai poate observa în timpul lucrului. Pierderea vizibilității nu este însă un impediment dacă se operează cu bare de diametru uniform și cu generatorul de înaltă frecvență, lucrînd în condiții de autostabilizare [1].

Primită la redacție la 7 decembrie 1961

BIBLIOGRAFIE

1. E. BUEHLER, Rev. Sci. Instr., **28**, 453 (1957)

Г. В. САМСОНОВ, К. И. ПОРТНОЙ, *Сплавы на основе тугоплавких соединений* (Aliaje pe bază de compuşi greu fuzibili). Государственное научно-техническое издательство, Оборонгиз, Москва, 1961, 303 p.

Aplicarea în continuă dezvoltare a aliajelor cvasimetalice, ca materiale de construcţii, necesită cunoaşterea de către cercurile largi de ingineri şi cercetători, a principalelor proprietăţi şi domenii de aplicare a acestor materiale şi de asemenea a efectelor tehnologice şi economice ce se obţin.

În acest scop, autorii au prezentat în lucrarea de faţă, într-o formă comprimată, o tratare a proprietăţilor tehnologice fundamentale şi a celor mai importante domenii de aplicare a următoarelor aliaje :

— sisteme binare şi ternare ale metalelor greu fuzibile (titan, zirconiu, hafniu, vanadiu, niobiu, tantal, crom, molibden, tungsten, thoriu, uraniu) cu bor, carbon, azot şi siliciu;
— aliaje complexe de boruri, carburi, nitruri şi siliciuri ;
— aliaje pe bază de combinaţii nemetalice greu fuzibile.

Încă din prefaţă autorii subliniază importanţa deosebită a acestor materiale. Astfel, unele proprietăţi remarcabile ale aliajelor cvasimetalice, ca : temperaturi ridicate de topire, depăşind de obicei 2000°C, duritate şi rezistenţă la uzură ridicate la temperaturi înalte, conductibilitate termică şi electrică tot aşa de ridicate ca şi a metalelor, justifică aplicarea lor într-o măsură din ce în ce mai mare şi în domenii atît de variate ale industriei.

Unele dintre aceste aliaje posedă proprietăţi semiconductoare, capacitate de a trece în stare supraconductoare la temperaturi înalte, rezistenţă faţă de acţiunea metalelor topite şi de asemenea faţă de acizi şi baze la rece şi la cald şi rezistenţă împotriva eroziunii.

La aliajele nemetalice multe proprietăţi sînt asemănătoare cu proprietăţile compuşilor cvasimetalici afară de conductibilităţile electrice şi termice scăzute şi rezistenţa mare la şocuri termice.

Toate aceste proprietăţi, fizice, mecanice, chimice şi refractare, precum şi structura cristalină a acestor materiale sînt tratate dezvoltat în capitolul II al acestei lucrări şi prezentate sub formă de numeroase tabele, diagrame şi figuri uşor de urmărit, conţinînd date preţioase pentru lucrările de cercetare.

După indicarea foarte pe scurt, numai în linii generale a tratamentului tehnologic de obţinere a acestor materiale, din capitolul III, autorii tratează în capitolele IV, V şi VI diagramele de stare ale sistemelor greu fuzibile dînd o atenţie deosebită domeniilor de existenţă ale fazelor greu fuzibile. O dezvoltare esenţială se dă acestor capitole, tratînd despre natura fizică a proprietăţilor compuşilor greu fuzibili.

Acoperirile mai importante din compuşi greu fuzibili sînt descrise pe scurt în cap. VII, iar în ultimul capitol — VIII — sînt prezentate exemple de utilizare în industrie a aliajelor menţionate.

Cartea se încheie indicîndu-se literatura consultată, ce totalizează 316 lucrări şi prezentîndu-se un tabel cu denumirile şi notaţiile fazelor şi compuşilor indicaţi.

Lucrarea deste deosebit de importantă şi tratată la un înalt nivel ştiinţific. Ea este adresată unui larg cerc de ingineri şi cercetători ştiinţifici din industria constructoare de maşini, metalurgică, chimică, radio- şi electrotehnică, energetică, precum şi din alte domenii.

A. Protopopescu

И. И. БОРНАЦКИЙ (*Chimia fizică a principalelor procese din cuptorul Martin*). Государственное издательство научно-технической литературы по черной и цветной металлургии, Москва, 1961, 290 p.

În prezenta monografie se împletesc bazele ştiinţifice ale proceselor metalurgice cu problemele de tehnologie a elaborării oţelului.

Autorul prezintă acele legi din chimia-fizică, ce îşi pot găsi o largă aplicaţie în metalurgie. Astfel sînt legile stării lichide, formarea fazelor noi, fenomenele de suprafaţă etc. Legile chimiei-fizice se îmbină cu problemele concrete ale elaborării oţelului, completîndu-se cu consideraţii de teorie a proceselor metalurgice.

Prezentarea simplă a unor fundamentări teoretice, claritatea expunerii problemelor practice, uşoara asimilare a materialului asigură valoarea monografiei.

Cele nouă capitole ale monografiei expun în mod echilibrat diferitele etape ale elaborării oţelului.

Noţiunile fundamentale prezentate sînt folosite în mod uzual în metalurgie, iar pentru înţelegerea cu uşurinţă a capitolelor şi paragrafelor din text, acestea sînt redate sub o formă simplă şi foarte sugestivă.

Astfel la început se prezintă : *Noţiunile de bază şi legile chimiei-fizice* cu subcapitolul : *Importanţa chimiei fizice la studiul teoriilor mai principale ale procesului Martin.*

Aceste noţiuni sînt fundamentale pentru orice specialist metalurg fără de care, în prezent această ramură industrială nu mai poate fi concepută.

Cunoaşterea naturii topiturilor şi a proprietăţilor acesteia, a influenţei pe care o au diferite elemente străine asupra calităţii metalului sînt prezentate în capitolul II : *Structura topiturilor metalice şi a zgurilor.*

Pînă la capitolul IX şi ultimul, fenomenele prezentate redau desfăşurarea pe etape a procesului de elaborare a oţelului.

Cartea se încheie cu cîteva consideraţii privind turnarea continuă a oţelului şi turnarea oţelului în vid.

Este de dorit ca această carte să fie tradusă integral, avîndu-se în vedere că literatura noastră de specialitate este lipsită de lucrări de acest gen.

M. Ispas

* * * (*Bazele fizico-chimice ale elaborării oţelului*). Издательство Академии Наук СССР, Москва, 1961, 352 p.

Lucrarea de faţă reprezintă o culegere de articole care prin conţinutul lor acoperă multe probleme ale metalurgiei oţelului.

Trei din cele patru capitole ale lucrării de faţă tratează subiectele în aşa fel încît majoritatea lor au o temeinică fundamentare ştiinţifică, afară de faptul că prezintă importanţă pentru industrie.

În ultimul capitol (al IV-lea) se tratează subiecte în legătură cu metodele de cercetare a metalelor şi aliajelor la temperaturi înalte.

Din capitolul I, reţinem printre alte articole interesante lucrarea intitulată : *Capacitatea dezoxidantă a aluminiului în fierul lichid* de V. M. Kuzneţov şi A. M. Samarin. Deşi aluminiul este folosit de multă vreme în procesul de elaborare a oţelului, ca fiind cel mai energic dezoxidant, totuşi pînă în prezent, capacitatea dezoxidantă a sa, nu este încă exact cunoscută.

Dificultăţile constau în temperaturile ridicate la care se desfăşoară procesul, precum şi în conţinutul redus de aluminiu şi oxigen dizolvaţi în oţel.

În urma exeprienţelor efectuate de autori, aceştia au obţinut rezultate care au îngăduit să se determine coeficientul de activitate al oxigenului şi aluminiului.

S-a stabilit că prezenţa aluminiului coboară activitatea oxigenului. Cu creşterea conţinutului de aluminiu această influenţă se intensifică.

În aceeaşi formă foarte documentată V. V. Averin şi A. M. Samarin prezintă lucrarea *Despre dezoxidarea complexă a oţelului şi aliajelor.*

De astă dată se folosesc mai mulţi dezoxidanţi simultan, nu numai aluminiul.

Concluziile experimentale justifică folosirea în aliaje a unor complecşi de dezoxidanţi. Influenţa fiecăruia fiind determinată de afinitatea chimică mai mare a acestora faţă de oxigen, decît a oxigenului faţă de metalul de bază.

Mereu actuale şi la fel de importante pentru obţinerea metalelor, sînt problemele legate de procesele din furnal.

Fundamentarea ştiinţifică a fenomenelor fizico-chimice atît în furnal cît şi în condiţii tehnologice noi sînt actualizate în capitolul II intitulat : *Mecanismul şi cinetica reducerii oxizilor.*

Aici se prezintă lucrările unor oameni de ştiinţă consacraţi în problemele de reducere, ca I. P. Bardin, O. A. Essin, P. B. Geld, S. T. Rostovţev, D. M. Cijicov ş.a.

În articolul *Reducerea granulelor de minereu în strat fluidizat* de I. P. Bardin, ş.a., autorii trag concluzia că obţinerea fierului burete după tehnologia nouă experimentată, prezintă mult mai multe avantaje decît altele folosite pînă în prezent. Procesul după tehnologia folosită se desfăşoară cu o intensitate şi productivitate mai mare.

Obţinerea fierului burete se recomandă a fi produs industrial, după metoda experimentată în aparate multietajate.

Probleme în strînsă legătură cu noua orientare privind natura zgurilor metalurgice sînt dezbătute în capitolul III. Lucrările lui O. A. Essin, V. A. Cojeurov, N.-M. Cijicov ş.a., sînt prezentate mai mult ca o fundamentare teoretică ale unor aspecte privind natura ionică a zgurilor.

În capitolul IV se tratează despre : *Aparaturi și metode de cercetare la temperaturi înalte.*

Articolele vin în ajutorul desfășurării în mai bune condiții a lucrărilor de cercetare din domeniul metalurgiei, cum ar fi de exemplu preocupările cercetătorilor privind studierea unor condiții optime pentru eliminarea gazelor din oțeluri.

Astfel, în lucrarea *Studiul metodei de determinare a hidrogenului din oțel*, autorii V. I. Baicov și I. N. Povlinski insistă în stabilirea unor soluții mai generale.

Concluzia autorilor în urma cercetărilor este că la determinarea hidrogenului din oțeluri, prin metoda încălzirii în vid, în afară de hidrogen se extrag și alte gaze, mai ales vapori de apă și oxid de carbon.

Articolul lui L I. Ivanov și L. N. Bîstrov *Studiul rezilienței metalelor prin metoda răsucirii în domeniul transformărilor polimorfe* vine în ajutorul laboratoarelor de încercări fizice, fiind foarte util ca metodă de lucru.

Traducerea unora din articolele prezentei ediții ar pune la îndemîna lucrătorilor din sectoarele de cercetare și laboratoare uzinale un prețios material teoretic și practic.

M. Ispas

А. И. ВЕЙНИК, *Теплообмен между слитком и изложницей* (Schimbul de căldură între lingou și lingotieră). Металлургиздат, Москва, 1959.

Dezvoltarea impetuoasă a producției mondiale de lingouri a impus o atenție deosebită studierii obținerii lingourilor de bună calitate, care prezintă importanță deosebită pentru industria metalurgică și constructoare de mașini.

Pentru rezolvarea sarcinilor de obținere a lingourilor bune, este indispensabilă abordarea complexă a cunoștințelor de bază din termodinamică, teoria conductibilității, fizica metalelor, chimia fizică, metalurgie, teoria rezistenței și altele. Aceste cunoștințe teoretice pot ajuta la formarea unei vederi de ansamblu a fenomenului de contracție, care determină calitatea lingoului.

Experiențele diferiților cercetători au arătat că cea mai mare pondere în fenomenul contracției o are contracția termică.

În acest sens cartea lui M. I. Veinic, *Schimbul de căldură între lingou și lingotieră* are meritul că pornind de la condițiile termice ale procesului formării lingoului, stabilește legătura între aceste condiții și însușirile metalului obținut. În plus, s-a mers pe linia simplificării maxime a metodei matematice de cercetare și calcul, pentru a o face accesibilă cercurilor largi ale personalului tehnico-inginerese al uzinelor metalurgice și constructoare de mașini.

Pe baza cunoștințelor teoretice, amintite mai sus, autorul expune și interpretează în cuprinsul cărții recenzate rezultatele studiului schimbului de căldură între lingou și lingotieră. De asemenea, se dă clasificarea generală a diferitelor moduri de obținere a lingourilor : lingouri turnate în lingotiere răcite și nerăcite, cu pereți dubli, nemetalice, și altele, deducîndu-se formulele de calcul pentru fiecare caz în parte.

În capitolul I descriind procesul de solidificare al metalului în lingotieră, autorul tratează condițiile de bază ale teoriei schimbului de căldură, răspîndirii căldurii în corpul solid, sensul fizic al criteriului BiO. Se arată că procesul schimbului de căldură între lingou și

lingotieră, deci şi procesul formării proprietăţilor de bază ale lingoului, încep în momentul intrării primei picături de metal lichid în lingotieră, iar la solidificarea lingoului are loc formarea structurii sale şi de asemenea formarea retasurii de contracţie. Prin urmare, studierea condiţiilor termice ale procesului sînt necesare pentru creearea unei teorii juste ale acestui proces, care asigură realizarea compoziţiilor dorite ale lingoului.

Capitolul II cuprinde o clasificare a condiţiilor schimbului de căldură între lingou şi lingotieră. Analizele au arătat că un rol foarte important în procesul schimbului de căldură îl au caracteristicile geometrice ale sistemului *lingou-rost-lingotieră* cum şi intensificarea acestui schimb.

Începînd cu capitolul trei, autorul se ocupă de fiecare caz particular de lingotieră, în parte.

Capitolul III tratează lingotierele răcite, folosind metoda excluderii alternative. Sînt studiate cele 4 stadii ale răcirii lingoului, curgerea metalului, cum şi solidificarea lingourilor plate şi cilindrice.

Coeficientul schimbului de căldură la suprafaţa lingoului se determină după forma acestuia.

Capitolul IV pune problema lingotierelor neracite. Studiul solidificării lingourilor este făcut ca şi în capitolul precedent atît pentru lingourile plate cît şi cilindrice. Se arată că mărimea coeficienţilor de schimb de căldură depinde de condiţiile de schimb de căldură şi *rost*, adică de rezistenţa termică a *rostului*.

Capitolul V analizează solidificarea metalului într-un interval de temperatură, pentru cazul intervalului mic sau mare al temperaturilor de cristalizare.

Rezolvarea analitică a acestei probleme a fost dată de Rijicov. Pe baza rezultatelor experimentale, autorul a arătat influenţa intervalului temperaturii de cristalizare în procesul solidificării lingoului.

În capitolul VI, se face analiza rezultatelor pe baza cărora se poate stabili rolul grosimii lingotierei în diverse condiţii, influenţa rostului dintre lingou şi lingotieră, influenţa răcirii lingotierei, influenţa intervalului temperaturii de cristalizare etc. asupra calităţilor lingoului obţinut. De asemenea, se confruntă rezultatele teoretice ce reies din calcule cu datele practice experimentale.

Capitolul VII descrie cazul lingotierelor nelimitate.

Cînd capacitatea de acumulare a lingotierei este mult mai mare decît capacitatea de acumulare a lingoului, atunci lingotiera poate fi considerată ca nelimitată.

În cazul în care lingotiera se defineşte ca nelimitată se mai presupune şi că gradul de acumulare al rostului este neglijabil comparativ cu cel al lingoului şi lingotierei.

În capitolul VIII sînt tratate lingotierele nemetalice adică lingotierele căptuşite. Solidificarea lingourilor în aceste lingotiere este caracterizată printr-o micşorare relativă a intensităţii încălzirii lingotierei.

Pentru studierea proceselor ce au loc în lingou, trebuie cunoscute legile, cărora li se supune răspîndirea căldurii în lingotieră. Coeficientul convenţional de schimb de căldură pe suprafaţa lingoului are o mărime variabilă, deoarece depinde de timp, de calităţile fizice şi mărimile geometrice ale lingotierei.

În capitolul IX autorul se ocupă de lingotierele cu pereţi dubli. Prezenţa stratului nemetalic modifică legea schimbului de căldură între lingou şi lingotieră; pe măsura creşterii capacităţii stratului nemetalic de acumulare a căldurii, rolul hotărîtor revine cantităţii de căldură consumată pentru încălzirea acestui strat.

În carte se arată că în cazul cînd grosimea stratului nemetalic este aproape de grosimea lingoului sau o depăşeşte, procesul de solidificare a metalului are loc ca şi cum grosimea lingotierei ar fi infinită.

Capitolul X studiază fenomenul de contracţie.

La turnarea lingoului, cea mai mare importanţă trebuie dată originii diferitelor defecte de contracţie.

Analiza părţii termice a procesului de solidificare a lingoului permite să se stabilească legea de bază caracteristică pentru fenomenul formării defectelor de contracţie.

Se arată că lipsa retasurii de contracţie în lingou poate fi garantată, dacă se respectă condiţiile de bază ale unei solidificări corecte.

Lucrarea este însoţită de 10 tabele anexe cuprinzînd proprietăţile metalelor, aliajelor şi materialelor de formare, coeficienţii de conductibilitate a diferitelor materiale etc.

Cartea prezintă un interes deosebit, contribuind la introducerea calculelor teoretice în practica de producţie. Ea se adresează personalului tehnico-ingineresc din uzine şi institute de cercetări ştiinţifice şi de asemenea studenţilor şi profesorilor institutelor superioare de metalurgie şi construcţii de maşini.

D. Olărescu

ALBERT KEIL, *Werkstoffe für elektrische Kontakte* (Materiale pentru contacte electrice). Ed. Springer Berlin (Göttingen) Heidelberg 1960, 347 p.

Prin îmbinarea noţiunilor de material şi contact electric se caracterizează un domeniu care din punct de vedere ştiinţific încă nu este complet elucidat.

Aceasta este şi cauza pentru care încă nu s-au făcut decît puţine încercări de a se da o privire de ansamblu asupra stadiului actual al cunoştinţelor în acest domeniu.

Prin dezvoltarea din ce în ce mai rapidă a tehnicii moderne şi a automatizării, importanţa fenomenelor ce iau naştere la contactul a două suprafeţe metalice (cu existenţa concomitentă a unui cîmp electric între ele) a crescut foarte mult.

Autorul lucrării recenzate, îşi propune să dea o privire de ansamblu asupra fenomenelor amintite mai sus atît din punct de vedere teoretic, cît şi practic.

Pe baza lucrărilor apărute anterior autorul face o apreciere a fenomenelor fizico-chimice ce iau naştere la trecerea unui curent electric prin contactul a două suprafeţe metalice.

Lucrarea cuprinde patru capitole mari, ilustrate cu numeroase diagrame şi tabele foarte concludente.

În primul capitol se analizează bazele teoretice ale fenomenelor fizice ce au loc în cazul a diferite tipuri de contacte.

Consideraţiile teoretice sînt ilustrate cu numeroase exemple practice.

Capitolul II (partea de metalurgie aplicată) porneşte de la premisa că nu există un material *ideal* pentru contacte electrice. Pentru diferite condiţii de lucru se foloseşte un mare număr de aliaje ale căror proprietăţi sînt redate în lucrare pe bază de diagrame şi tabele.

Astfel, se analizează proprietăţile metalelor şi aliajelor obţinute pe cale obişnuită de exemplu : metalele preţioase şi aliajele lor, cît şi alte metale avînd punctul de topire sub 2000°C (Al, Cu, Hg, Ni, şi aliajele lor).

De asemenea, sînt studiate unele metale şi pseudo-aliaje obţinute prin tehnica sinterizării (ex. Re, W, Mo şi pseudo-aliajele cupru-wolfram, argint-oxizi metalici, argint-metale greu fuzibile şi argint-carburi metalice).

După ce în primele două capitole s-au schiţat bazele fizice şi metalurgice, în capitolul al treilea se face o încercare de a pătrunde mai adînc în studiul factorilor care intervin la modificarea stării suprafeţei de contact şi anume:

1) Proprietăţile fizice ale materialelor respective; care sînt determinante pentru trecerea atomilor metalici în stare gazoasă, sub acţiunea curentului electric, ca de exemplu: temperatura de topire, temperatura de fierbere, uşurinţa de a ceda electroni, căldura specifică, conductibilitatea termică şi tensiunea de ionizare în starea gazoasă.

2) Anumite proprietăţi tehnologice ale materialului care depind de procesul de fabricare al materialului respectiv.

3) Reacţii chimice superficiale care pot avea loc datorită atmosferei corozive în care se află contactul atît în timpul funcţionării cît şi în stare de repaus.

Deoarece analizarea factorilor care intervin la determinarea contactelor a fost posibilă numai în unele cazuri izolate, tratarea problemelor nu se face sistematic, ci sub formă de înlănţuire a unor constatări separate.

Ultimul capitol se ocupă cu tehnologia confecţionării materialelor şi contactelor propriu-zise. În acest capitol se dau unele indicaţii practice în vederea întreţinerii diferitelor tipuri de contacte. Considerăm că acest capitol este deosebit de important pentru specialiştii noştri din industria electrotehnică, precum şi pentru metalurgi, deoarece dă date preţioase asupra proprietăţilor diferitelor aliaje curente utilizate la confecţionarea contactelor electrice, precum şi multe exemple practice legate de fabricarea acestora.

Se vorbeşte, de asemenea, foarte pe larg despre aliaje de lipit şi procedeul de lipire a materialelor folosite la contacte.

Încheierea o constituie o vedere de ansamblu asupra proprietăţilor tehnologice ale diferitelor materiale folosite pentru confecţionarea contactelor electrice, ce au ca scop înlesnirea alegerii materialului pentru constructor, care să corespundă cerinţelor tehnologice pentru condiţiile date.

În general, problemele sînt examinate la un înalt nivel ştiinţific. Prin felul de a trata problemele cartea este foarte uşor accesibilă. Lucrarea cuprinde o mare cantitate de diagrame, tabele, ilustraţii pentru diferite tipuri de contacte, un mare număr de exemplificări, precum şi numeroase referinţe bibliografice.

E. Nicoloiu

LUCRĂRI APĂRUTE ÎN EDITURA ACADEMIEI R.P.R. ÎN ANUL 1961

MECANICĂ APLICATĂ

P. P. TEODORESCU, **Probleme plane în teoria elasticității**, 996, p. + 6 pl., 42,80 lei.

N. TIPEI, V. N. CONSTANTINESCU, AL. NICA, O. BIȚĂ, **Lagăre cu alunecare (calcul — proiectare — ungere)**, 436 p., 23,70 lei.

CONSTRUCȚII

E. ZAHARESCU, **Contribuții la studiul capacității portante a fundațiilor**, 200 p. + 4 pl., 16,40 lei.

V. VISARION, **Elemente pentru calculul plăcilor curbe subțiri elastice**, 186 p., 16,80 lei.

E. BĂDĂRĂU, M. GRUMĂZESCU, **Bazele acusticii moderne**, 508 p., 25 lei.

AUTOMATIZARE

* * * **Probleme de automatizare II. Folosirea mașinilor electronice de calcul în industrie și economie (Consfătuirea asupra mașinilor electronice de calcul — ianuarie 1960)**. 171 p., 8,55 lei.

* * * **Probleme de automatizare III. Sesiunea asupra problemelor teoretice și practice privitoare la automatizările industriale** — 13 octombrie 1960, 188 p., 8,80 lei.

C. I. PENESCU, **Automatica și telemecanica sistemelor energetice**, vol. III, 417 p. + 9 pl., 30,20 lei.

CHRISTOFOR VAZACA, **Analiza și sinteza sistemelor automate liniare**, 761 p., + 17 pl., 44,10 lei.

MAGYAR MŰSZAKI KÖNYVTÁR 1883

D n

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

au apărut :

anul I, 1956, 2 n-re (a 5 lei);
anul II, 1957, 4 n-re (nr. 1—2, dublu, 10 lei ; nr. 3 şi 4, a 5 lei);
anul III, 1958, 4 n-re (a 6 lei);
anul IV, 1959, 4 n-re (a 6 lei);
anul V, 1960, 4 n-re (a 6 lei);
anul VI, 1961, 4 n-re (a 6 lei).

Numerele curente se găsesc de vînzare la

LIBRĂRIA ACADEMIEI R. P. R.

Bucureşti, Calea Victoriei nr. 27, sau la orice librărie ştiinţifică din ţară.

Se pot comanda şi prin poştă la secţia „Cartea prin poştă" de pe lîngă Librăria Academiei R.P.R., sau la Librăria

„CARTEA PRIN POŞTĂ"

Bucureşti, str. Biserica Enei nr. 16, raionul „30 Decembrie".

Abonamentele se fac la oficiile poştale, prin factorii poştali şi difuzorii voluntari din întreprinderi şi instituţii.

Pentru străinătate, cererile de numere izolate sau de abonamente se fac prin Întreprinderea de stat pentru comerţ exterior „CARTIMEX" I.S.C.E., str. Aristide Briand nr. 14, sau Căsuţa poştală 134—135, Bucureşti.

I P 2 c 221

Lei 6.—

F 1162

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

2

ANUL VII
1962

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

F 1162

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

2

ANUL VII

1962

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

COMITETUL DE REDACȚIE

I. HUBER PANU, membru corespondent al Academiei R.P.R. — *redactor responsabil*; L. SOFRONI — *redactor responsabil adjunct*; GH. VANȚCI; O. BOLGIU; TR. DUMITRESCU; ȘT. MANTEA; I. CORNEA; R. FISCHGOLD — *secretar de redacție*.

STUDII ȘI CERCETĂRI DE METALURGIE
apare de 4 ori pe an

CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE
Str. Foișorului nr. 41

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

Tomul VII, nr. 2 1962

SUMAR

METALURGIE FIZICĂ Pag.

OVIDIU BOLGIU, Proprietăţile zincului cu punct de plecare pentru deducţii şi ipoteze asupra rolului izotopilor în structura cristalină 131
N. PETRESCU, M. PROTOPOPESCU şi M. SOMEŞAN, Obţinerea monocristalelor de InSb şi studiul repartiţiei dislocaţiilor în ele 153
I. CORNEA şi ŞT. ZĂMÎRCĂ, Unele aspecte ale coroziunii atmosferice în centrele metalurgice din R.P.R. 161

METALURGIE EXTRACTIVĂ

C. CLEPER, Purificarea înaintată a stibiului tehnic 179

PREPARAREA MINEREURILOR ŞI MATERIALE AUXILIARE

I. HUBER PANU şi C. PANDELESCU, Contribuţii la studiul flotaţiei minereurilor foarte fin măcinate 189
MIRCEA GURAN, Studiul interacţiunii reactivilor cu mineralele în procesul de flotaţie folosind metoda potenţiometrică 219
AL. BRANISKI, Reacţiile dintre oxid de magneziu marin şi cromit în timpul procesului de ardere 233

NOTE 257

RECENZII 267

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE
CENTRE DE RECHERCHES MÉTALLURGIQUES

ÉTUDES ET RECHERCHES DE MÉTALLURGIE

Tome VII, nº 2 1962

SOMMAIRE

MÉTALLURGIE PHYSIQUE Page

OVIDIU BOLGIU, Les propriétés du zinc, point de départ de déductions et hypothèses au sujet du rôle des isotopes dans la structure cristalline . 131

N. PETRESCU, M. PROTOPOPESCU et M. SOMEŞAN, Obtention de monocristaux de InSb et étude de la répartition des dislocations qu'ils renferment 153

I. CORNEA et ŞT. ZĂMÎRCĂ, Quelques aspects de la corrosion atmosphérique dans des centres métallurgiques roumains 161

MÉTALLURGIE EXTRACTIVE

C. CLEPER, Purification poussée de l'antimoine ordinaire 179

PRÉPARATION DES MINERAIS ET MATÉRIAUX AUXILIAIRES

I. HUBER PANU et C. PANDELESCU, Contributions à l'étude de la flottation des minerais très finement broyés 189

MIRCEA GURAN, Etude par la méthode potentiométrique de l'interaction des réactifs avec les particules minérales dans le processus de flottation . . 219

AL. BRANISKI, Réactions entre la magnésie marine et la chromite pendant la cuisson 233

NOTES 257

COMPTES RENDUS 267

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

АКАДЕМИЯ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ
ЦЕНТР МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

ТРУДЫ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПО МЕТАЛЛУРГИИ

Том VII, № 2 1962

СОДЕРЖАНИЕ

МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ Стр.

ОВИДИУ БОЛДЖИУ, Свойства цинка как основа для выводов и гипотез относительно роли изотопов в кристаллической структуре . . . 131
Н. ПЕТРЕСКУ, М. ПРОТОПОПЕСКУ и М. СОМЕШАН, Получение монокристаллов InSb и изучение распределения дислокации в них 153
И. КОРНЯ и ШТ. ЗАМЫРКЭ, Некоторые стороны атмосферной коррозии в металлургических центрах РНР 161

ДОБЫВАЮЩАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

К. КЛЕПЕР, Прогрессивная очистка технической сурьмы 179

ОБОГАЩЕНИЕ РУД И ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

И. ХУБЕР ПАНУ и К. ПАНДЕЛЕСКУ, К вопросу флотации тонкоизмельченных руд 189
МИРЧА ГУРАН, Изучение с помощью потенциометрического метода взаимодействия реагентов с минералами при флотации 219
АЛ. БРАНИСКИ, Реакции между морской окисью магния и хромитом во время обжига 233
ЗАМЕТКИ 257
РЕЦЕНЗИИ 267

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ

PROPRIETĂȚILE ZINCULUI CA PUNCT DE PLECARE PENTRU DEDUCȚII ȘI IPOTEZE ASUPRA ROLULUI IZOTOPILOR ÎN STRUCTURA CRISTALINĂ

DE

OVIDIU BOLGIU

I. INTRODUCERE

S-a semnalat că zincul prezintă, în funcție de temperatură, unele variații singulare ale proprietăților sale fizice și mecanice [1], [2]. Au fost cercetători care au pus aceste variații în legătură cu transformări polimorfe ale zincului [3]. Alții însă au arătat că nu este vorba de transformări alotropice, deoarece ele nu apar pe curbele de răcire [4], nu se evidențiază în variațiile de rezistivitate electrică și în studii în raze X [1] și nici în determinări de duritate [5].

Este incontestabil, însă, că există o serie de variații bruște de comportare ale zincului în unele proprietăți fizice cît și în cele mecanice.

Din punct de vedere fizic este cunoscut, că zincul are rețea hexagonală compactă în care raportul $\frac{c}{a}$ al parametrilor este 1,860, în loc de 1,633 cît rezultă pentru o așezare hexagonal compactă de atomi sferici.

S-a considerat încă de mult timp [6] că această abatere, la zinc și la cadmiu, unde $\frac{c}{a} = 1{,}89$, se datorează faptului că atomii sînt de formă elipsoidală și se așază cu axul mare al elipsoidului în sensul parametrului c.

Pentru magneziu și rutheniu atomii ar fi tot elipsoidali, dar s-ar așeza cu axul mic al elipsoidului în sensul parametrului c iar raportul $\frac{c}{a}$ este respectiv 1,624 și 1,590. La cobalt atomii sînt după unele determi-

nări [6], [7], sferici și se realizează structura hexagonală compactă cu raportul $\frac{c}{a} = 1{,}633$, așa cum rezultă teoretic pentru acest tip de structură.

După alte determinări, [7], $\frac{c}{a} = 1{,}623$ sau, [17], $\frac{c}{a} = 1{,}624$.

S-a găsit că variația greutății specifice a zincului în funcție de temperatură prezintă unele anomalii [1], dar nu s-a dat încă o explicație plauzibilă acestui fapt.

Recent [2] s-a arătat că variația parametrilor rețelei cu temperatura prezintă anomalii în ceea ce privește parametrul a.

S-a arătat, de asemenea, că în zincul de mare puritate [8], [9], există un fel de adevărate picături tot de zinc. Aceste picături (fig. 1 și 2) mari pînă la circa 1μ [8], sau chiar pînă la 50μ [9], se atacă diferit de restul zincului și au fost interpretate [8], [9] ca fiind niște dislocații speciale.

Tot în zinc de mare puritate, cu urme de plumb s-au observat [10] picături de plumb, similare ca aspect, dar numai de 500 pînă la 3 000 Å.

În ceea ce privește proprietățile mecanice ale zincului [1] este cunoscut, că el este casant pînă la circa 100°C, apoi devine tenace și plastic, pentru ca peste 200°C să fie așa de casant încît să se poată mărina în pulbere. Rezistența la tracțiune [2] crește pînă la circa 120°C și apoi începe din nou să scadă tinzînd către zero la 260°C.

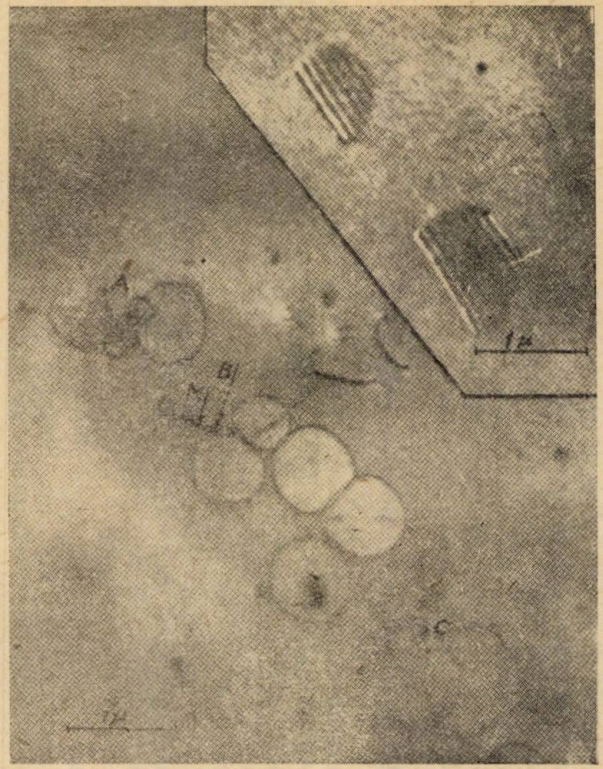
O explicație acceptată în general a acestor variații de proprietăți mecanice nu există, totuși [2], [11], s-au pus aceste schimbări, bazat pe anomaliile variației parametrului a și a raportului $\frac{a}{c}$, pe socoteala unor transformări de ordinul doi ale zincului care ar fi legate de schimbări în orientarea spinilor.

Din cele ce preced rezultă că sînt elemente care arată că este nevoie să se caute cauzele anomaliilor menționate și eventual ale altora, în proprietățile fizice și mecanice ale zincului.

II. DATE EXPERIMENTALE REZULTATE DIN STUDIUL TERMIC AL ZINCULUI

Am considerat că studiul termic al zincului cuprinzînd dilatația și analiza termică diferențială pot lămuri unele aspecte sau cel puțin pot sugera unele ipoteze interesante și pentru alte elemente decît zincul.

În ceea ce privește variația parametrilor a și c ai rețelei zincului E. A. Owen și E. L. Yates [12] au făcut determinări amănunțite publicînd cifrele respective. A. A. Presniakov și L. I. Dautova [2] pe bază de date proprii, redate numai grafic, semnalează existența unor mari anomalii în variația parametrului a al rețelei. Pentru compararea rezultatelor obținute de noi dilatometric (fig. 3, curba *1*), pe zinc purificat prin topire zonară de M. Petrescu și M. Protopopescu, am transpus grafic foarte exact și la scări convenabile (fig. 3, curbele *2* și *3*) cifrele date de E. A. Owen și E. L. Yates [12], cifre pe care le redăm și în tabela 1.



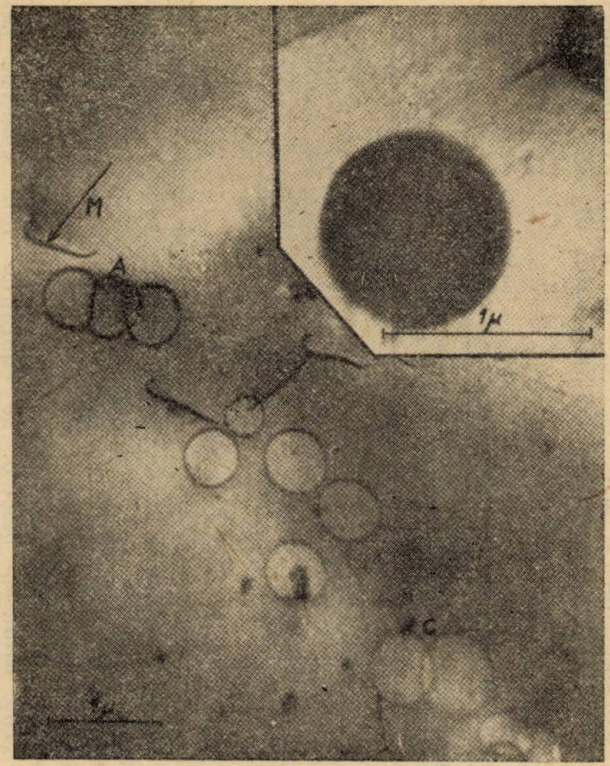


Fig. 1 şi 2. — Picături de zinc, considerate ca dislocaţii de un tip special în zinc de mare puritate (99,999 % Zn) şi dislocaţii mobile *M* [12].
În figura 2 se vede interacţiunea dislocaţiilor mobile cu picăturile, care în *A* se sparg, iar în *B* rămîn intacte. În colţuri detalii. Totul văzut la microscopul electronic. Figuri reproduse [8].

Din examenul curbelor (fig. 3, curbele *2* și *3*) de variația cu temperatura a parametrilor *a* și *c* rezultă, că în timp ce parametrul *a* prezintă schimbări importante ale coeficientului de dilatație, parame-

Tabela 1

Variația parametrilor *a* și *c* ai rețelei zincului în funcție de temperatură [12]

Temperatura °C	*a* în kX	*c* în kX	Temperatura °C	*a* în kX	*c* în kX
0	2,6582	4,9290	200	$2,6661_5$	4,9895
20	2 6589	4,9350	250	2,6685	5,0043
50	2,6600	4,9440	300	$2,6711_5$	5,0183
100	$2,6619_5$	4,9590	350	2,6742	5,0317
150	$2,6639_3$	4,9742	400	2,6780	5,0448
			410	2,6789	5,0472

trul *c* se dilată perfect linear pînă la 200°C, iar după această temperatură coeficientul său de dilatație scade treptat și continuu spre punctul de topire. Rezultă din acest fapt că dilatația volumetrică a rețelei zincului va prezenta și ea anomalii datorite numai variației parametrului *a* fără nici o influență a parametrului *c*.

Dilatația măsurată dilatometric, care a fost numită într-o lucrare anterioară [13] *dilatație globală*, se compune din dilatația zonelor coerente ale rețelei—*dilatația reticulară*—și din dilatația zonelor de neregularități structurale. Acestea din urmă se pot dilata diferit de rețea, așa cum s-a arătat pentru fier [13].

În cazul zincului din compararea curbei de *dilatație globală* (fig. 3, curba *1*) înregistrată optic, cu cea de dilatație a parametrului *a* rezultă, că dilatația neregularităților structurale este diferită de cea a rețelei. Se constată că punctele importante de schimbări ale coeficienților de dilatație sînt la aceeași temperatură chiar dacă schimbările sînt de sens contrar.

Variații importante în dilatația reticulară și în cea globală a zincului apar la 50, între 153 și 168, la 250 și la 323°C.

Considerăm aceste puncte ca puncte de transformare *subalotropică* [13] care delimitează *varietăți subalotropice reticulare majore* ale zincului.

Corelația dintre dilatația globală și proprietățile mecanice apare și la zinc ca și la fier perfectă.

Intervalul dintre 98 și 168°C cu coeficient de dilatație globală mai mic decît în intervalele vecine marchează o compactitate mai mare a zonelor de neregularități structurale și deci proprietăți mecanice mai bune, așa cum se constată de fapt.

Peste 168°C coeficientul de dilatație globală crește sensibil și o dată cu aceasta proprietățile mecanice se înrăutățesc continuu.

Creșterea coeficientului de dilatație reticulară peste 250°C acționează tot în sensul slăbirii caracteristicilor de rezistență mecanică.

Analiza termică diferențială efectuată cu sensibilitate mare marchează și ea anomalii termice în timpul încălzirii zincului, ceea ce con-

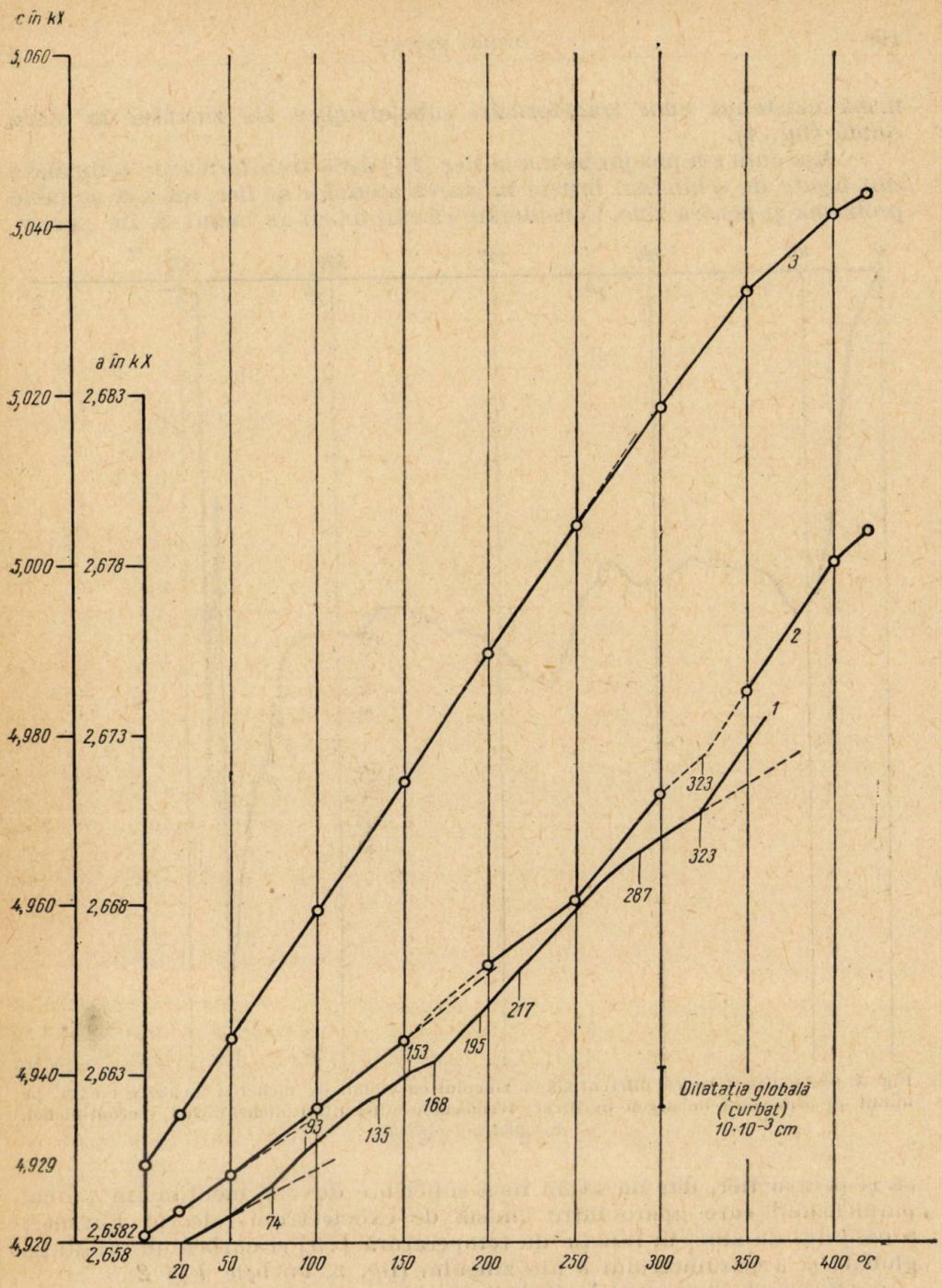


Fig. 3. — Dilatația zincului Curba *1*. — Dilatația măsurată dilatometric (dilatație globală) a zincului purificat prin metoda topirii zonare. Bagheta de zinc lungă de 63 mm, încălzită cu 5°C pe minut ; Curba *2*. — Variația parametrului *a* în funcție de temperatură în unități kX ; Curba *3*. — Variația parametrului *c* în funcție de temperatură în unități kX ; Curbele *a* și *c* după date din literatură [2].

firmă existența unor transformări subalotropice ale zincului în stare solidă (fig. 4).

Așa cum s-a pus problema la fier [14] dacă transformările semnalate sînt legate de schimbări bruște în starea atomilor de fier, tot așa se pune problema și pentru zinc. Considerăm că răspunsul ar trebui să fie pozitiv

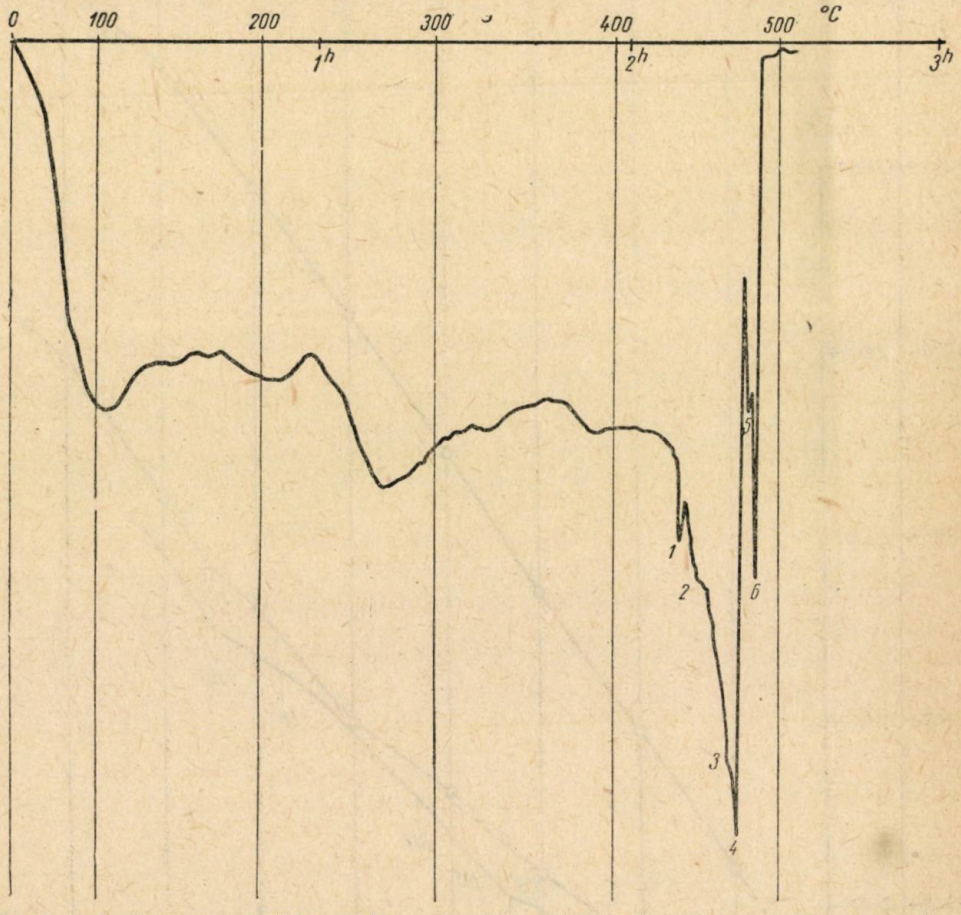


Fig. 4. — Analiza termică diferențială a zincului cu etalon de nichel și încălzire cu 3°C pe minut în atmosferă de argon purificat, termocuplu diferențial nichel-nichel — crom-nichel, înregistrare optică.

ca și pentru fier, dar nu avem încă suficiente dovezi, menționăm numai paralelismul care apare între emisia de exoelectroni (efectul Kramer) a oxidului de zinc, în funcție de temperatură [15] și curbele de dilatație globală și a parametrului *a* ale zincului (fig. 3, curbele *1* și *2*).

Maximele de emisie la ZnO coincid cu schimbările de dilatație ale zincului, ceea ce denotă, că atomul de zinc este determinant în ambele fenomene.

Din punct de vedere fizic apare, la prima vedere, curios faptul că abaterile de la dilatația liniară, sau peste 200°C după o curbă continuă, se manifestă numai la parametrul *a* al rețelei zincului și în dilatația neregularităților structurale. Aceasta trebuie să aibă o semnificație mai adîncă.

Schimbările de coeficient de dilatație numai ale parametrului *a* înseamnă că numai în planele (0001) ale rețelei zincului forțele de legătură interatomice variază brusc în anumite momente.

Mulțumindu-ne pentru un moment cu aceste constatări pentru starea solidă a zincului, să vedem ce se întîmplă la trecerea acestuia în stare lichidă.

Normal ar fi ca urmărind prin analiză termică diferențială la o viteză mică de încălzire (3°C/minut), trecerea din stare solidă în stare lichidă, această trecere să aibă loc în mod continuu și la temperatură constantă.

În realitate lucrurile nu apar astfel pe diagrama diferență de temperatură (între zinc și etalonul de nichel)-timp, înregistrată optic cu sensibilitate mare. Se constată din contră (fig. 4) variații bruște pe curba de topire trasată în atmosferă de argon, care are loc în 6 salturi. Variațiile de temperatură în timpul acestor salturi sînt probabil mici, dar, așa cum se vede, perceptibile la sensibilitatea cu care s-a lucrat. Lucrurile se petrec ca și cum în timpul topirii rețeaua zincului s-ar dezorganiza în etape distincte.

III. DEDUCȚII

Plecînd de la constatările precedente vom încerca să descifrăm cauzele celor relatate punîndu-le în legătură cu comportarea atomilor zincului și altor elemente în rețelele lor cristaline.

Constatarea, că neregularitățile în dilatația reticulară a zincului se manifestă numai în variația parametrului *a* cu temperatura, ne duce la presupunerea, că în planele (0001) ale rețelei se produc modificări ale forțelor de legătură dintre atomi, provocate de lipsa de identitate între atomii prezenți. Această lipsă de identitate duce la schimbări în starea de vibrație a acestor atomi la temperaturi diferite și determină pentru realizarea minimului de energie liberă în rețea fie schimbări de forțe de legătură între atomi, fie chiar variația bruscă a distanțelor dintre aceștia.

Se naște întrebarea în ce poate consta lipsa de identitate între atomi și cu ce consecințe?

Neidentitatea dintre atomii aceluiași element poate fi de ordin nuclear sau de ordin electronic. Neidentitatea de ordin nuclear apare în mod natural la elementele care au mai mulți izotopi stabili. Neidentitatea de ordin electronic poate apare [18] atît la elemente cu mai mulți izotopi stabili, cum este de exemplu staniul, cît și la elemente cu un singur izotop stabil, cum este de exemplu manganul.

Să examinăm consecințele fiecăreia dintre aceste neidentități.

În cazul prezenței mai multor izotopi stabili în structura reticulară, la o anumită temperatură fiecare izotop va avea o amplitudine de vibrație

care va fi funcție de masa sa. Cu alte cuvinte *atomii izotopilor stabili vor ocupa în rețeaua cristalină volume de vibrație diferite de la un izotop la altul în funcție de numărul lor de masă.* Frecvența vibrațiilor poate diferi și ea de la un izotop la altul, în funcție de masă, și, pentru realizarea energiei libere minime, se vor produce în rețea schimbări în funcție de starea fiecărui izotop la fiecare temperatură. Aceste schimbări determină abaterile de la dilatația liniară sau după o curbă continuă, fără inflexiuni sau alte singularități, ale parametrilor rețelei și probabil în parte și ale dilatației globale.

Volumul de vibrație al izotopilor stabili ai aceluiași element fiind diferit de la un izotop la altul, înseamnă că volumul aparent ocupat de diferiți izotopi la o anumită temperatură în rețea este diferit. Rezultă că, pentru acomodarea geometrică la simetria rețelei și simultan realizarea energiei libere minime, așezarea atomilor diferiților izotopi stabili în rețea se produce cu abateri de la cea care ar corespunde așezării unor sfere de diametru egal.

Aceste abateri pot duce la aranjarea atomilor diferiți așa încît să se realizeze distanțe între centrele lor de vibrație mai mici decît diametrul maxim de vibrație, dar mai mari decît cel minim.

Socotim că această constatare poate explica abaterile raportului $\frac{c}{a}$, în structura elementelor cu rețea hexagonal compactă, de la valoarea de 1,633 corespunzătoare unor sfere egale, fără a recurge la ipoteza unor atomi elipsoidali.

Dacă ținem seama că heliul are un singur izotop cu număr de masă 4 și o configurație electronică perfect stabilă este de așteptat ca raportul c să fie exact 1,633 ceea ce este realizat [18].

În toate celelalte elemente cu rețea hexagonal compactă și cu un singur izotop stabil raportul $\frac{c}{a}$ este puțin mai mic decît 1,633, ceea ce credem că poate fi legat de configurația electronică a atomilor respectivi.

În cazul cobaltului determinările raportului $\frac{c}{a}$ variază între 1,623 și 1,633 ceea ce credem că este legat de „biografia" cobaltului pe care s-a lucrat.

Dintre elementele cu mai mulți izotopi stabili și rețea hexagonal compactă cele mai multe au raportul $\frac{c}{a}$ mai mic decît 1,633, iar zincul și cadmiul au, așa cum s-a mai menționat, acest raport sensibil mai mare.

Dacă considerentele noastre sînt valabile ar trebui ca abaterea raportului $\frac{c}{a}$ față de 1,633 să fie cu atît mai mare cu cît diferențele de număr de masă și în consecință diferențele de amplitudine de vibrație sînt mai mari între izotopii aceluiași element.

Aceasta bineînțeles făcînd abstracție de valoarea absolută a numărului de masă, de proporția de izotopi și configurația electronică care ar putea duce la posibilități de acomodare geometrică oarecum diferite.

Aplicînd aceste considerente la zinc cu $\frac{c}{a} = 1{,}8563$ și la cadmiu cu $\frac{c}{a} = 1{,}88588$ se constată că ele concordă cu realitatea, deoarece zincul [19] are 5 izotopi stabili cu diferență totală de număr de masă 6 iar cadmiul are 8 izotopi stabili cu diferență totală de număr de masă 10.

Pentru elementele cu rețea hexagonal compactă, cu mai mulți izotopi stabili și cu raportul $\frac{c}{a}$ mai mic de 1,633 se constată diferențe între 1,633 și raportul real $\frac{c}{a}$ destul de mici.

Comparînd variația diferențelor de număr de masă cu variația raportului $\frac{c}{a}$ se constată că prevederile făcute se verifică și pentru elementele hexagonal compacte cu $\frac{c}{a}$ mai mic decît 1,633.

În tabela 2 sînt redate elementele de comparație.

Tabela 2

Date privind elementele hexagonal compacte $\frac{c}{a} < 1{,}633$

Elementul	$\frac{c}{a}$	Diferența între numărul de masă maxim și cel minim al izotopilor stabili	Nr. de izotopi stabili	Numărul de masă		Puritatea
				Maxim	Minim	
Lutecium	1,584	1	2	176	175	96 % Lu
Magneziu	1,62354	2	3	26	24	99,995 % Mg
Rheniu	1,615	2	2	187	185	99,983 % Re
Titan	1,601	4	5	50	46	99,96 % Ti
Hafniu	1,587	6	6	180	174	100 % Hf
Rutheniu	1,5835	7	8	104	96	99,9 % Ru
Gandoliniu	1,587	7	8	160	152	95,5 Gd
Dysprosiu	1,597	7	8	164	156	0,5—1 % Gd 0,1—0,2% Tb
Osmiu	1,5790	7	8	192	134	99,8 % Os.

Se constată din tabela 2 scăderea continuă a raportului $\frac{c}{a}$ o dată cu creșterea diferenței dintre numărul maxim și minim de masă al izotopilor stabili, adică — conform celor arătate — cu creșterea diferenței între volumul de vibrație maxim și volumul de vibrație minim. Concordanța cu prevederile este perfectă cu excepția luteciumului care dă un $\frac{c}{a}$ mai mic, dar pentru un material cu 4 % impurități, așa încît nu poate fi luat în considerare.

Lipsește din tabel ceriul la care raportul $\frac{c}{a}$ a fost determinat numai pe amestec de ceriu hexagonal compact și ceriu cubic cu fețe centrate [20] și în consecință determinările prezintă incertitudini.

Din tabela 2 se observă și faptul că, atunci cînd la mai multe elemente diferențele între numerele de masă maxime și minime sînt egale, ca de exemplu la Mg și Re sau Ru, Gd, Dy și Os, abaterea cea mai mare a raportului $\frac{c}{a}$ de la valoarea 1,633 are loc în ordinea creșterii numărului de masă minim sau maxim.

Cifra de la gandoliniu prezintă o mică abatere explicabilă prin faptul că raportul $\frac{c}{a}$ a fost determinat pe un material mai puțin pur (95,5% Gd).

Din cele ce preced, credem că rezultă clar rolul izotopilor în determinarea structurii reticulare la elementele cu rețea hexagonal compactă. Este evident că și la alte tipuri de rețea trebuie să existe aceleași influențe dar nu sînt elemente de simetrie ale rețelei, care să le scoată în evidență.

În cazul elementelor cu rețea hexagonal compactă trebuie lămurită, între altele, și cauza pentru care la Zn și Cd raportul $\frac{c}{a}$ este mai mare decît 1,633, iar la celelalte mai mic.

Raportul $\frac{c}{a}$ poate fi mai mare, fie din cauza unui c mai mare, fie din cauza unui a mai mic, fie din cauza unui c mare și a unui a mic.

Considerăm că în cazul zincului, și cadmiului, c este determinat de cele mai mari volume de vibrație, adică de izotopii cu volume aparente maxime, iar a rezultă din așezarea în planurile reticulare (0001) a izotopilor cu volum aparent mare și mic, așa încît să ducă la o valoare minimă posibilă pentru a.

În figura 5 este redată o imagine de așezare posibilă în care, pentru claritate, s-au exagerat diferențele între volumele de vibrație (volume aparente) ale izotopilor în rețea.

În planul bazei superioare a celulei elementare a rețelei s-au considerat volumele de vibrație secționate.

Din schiță se vede că parametrul a este mai mic decît $2R$, fiind determinat de R și r, în timp ce parametrul c este corespunzător volumelor de vibrație de rază R. Rezultă un raport $\frac{c}{a}$ mai mare decît 1,633.

În timpul creșterii temperaturii parametrul c va crește fără anomalii, valoarea sa fiind determinată numai de atomii de rază aparentă R.

Parametrul a va putea prezenta anomalii în variația cu temperatura, deoarece izotopii din planurile acestui parametru nu sînt simultan în aceeași stare, iar necesitățile de adaptare volumetrică și de energie liberă minimă determină schimbări bruște de coeficient de dilatație sau chiar de parametru. Aceste consecințe sînt realizate efectiv pentru zinc — așa

cum s-a mai spus — și se vede în figura 3. Prevederile se realizează, de asemenea, și pentru cadmiu, așa cum se vede în figura 6, în care au fost redate grafic variațiile parametrilor după G. F. Kosolapov și A. K. Trapesnikov [21]. Și după determinările făcute de D. A. Edwars și colaboratori [22] se constată aceleași anomalii, puțin deplasate.

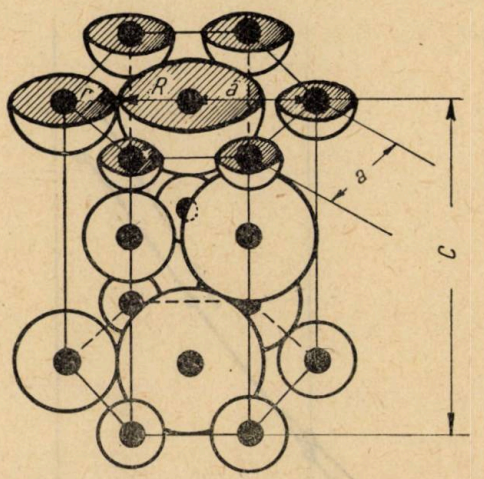


Fig. 5. — Schița așezării probabile a izotopilor stabili cu volume diferite de vibrație în rețeaua elementelor cu rețea hexagonal compactă, în care raportul $\frac{c}{a}$ este mai mare de 1,633. Diferențele de raze de vibrație sînt exagerate pentru o mai bună înțelegere a fenomenului.

În cazul elementelor cu rețea hexagonală compactă și raport $\frac{c}{a}$ mai mic decît 1,633, trebuie imaginat că acomodarea între atomii izotopilor cu rază aparentă (de vibrație) mare și cei cu rază aparentă mică se face între atomii din două planuri bazale consecutive, așa încît c este mai mic

Existența într-unul din cele două plane (0001) a unor atomi cu volum aparent mare face parametrul a să fie mare și deci raportul c mai mic decît 1,633.

Consecința trebuie să fie, că în acest caz parametrul c are probabilitatea să aibă anomalii în variația cu temperatura, ceea ce se constată de fapt și redăm aceasta pentru magneziu după G. V. Raynor și W. Hume-Rothery [23] și după R. S. Busk [24] în figura 7.

Din toate cele ce precede rezultă că elementele cu rețea hexagonal compactă apar ca niște soluții solide ordonate ale izotopilor aceluia și element unii într-alții.

Cu toate că deosebirile de volum aparent există, așa cum am arătat ele sînt totuși mult mai mici decît în cazul unor soluții solide de elemente diferite.

În consecință, este de așteptat că în toate cazurile, dezordonarea soluțiilor solide ale izotopilor aceluiași element nu poate avea loc decît în timpul trecerii lor în stare lichidă.

Pentru zinc se vede clar pe curba de analiză termică diferențială din figura 4, că trecerea de la starea solidă la cea lichidă are loc în șase

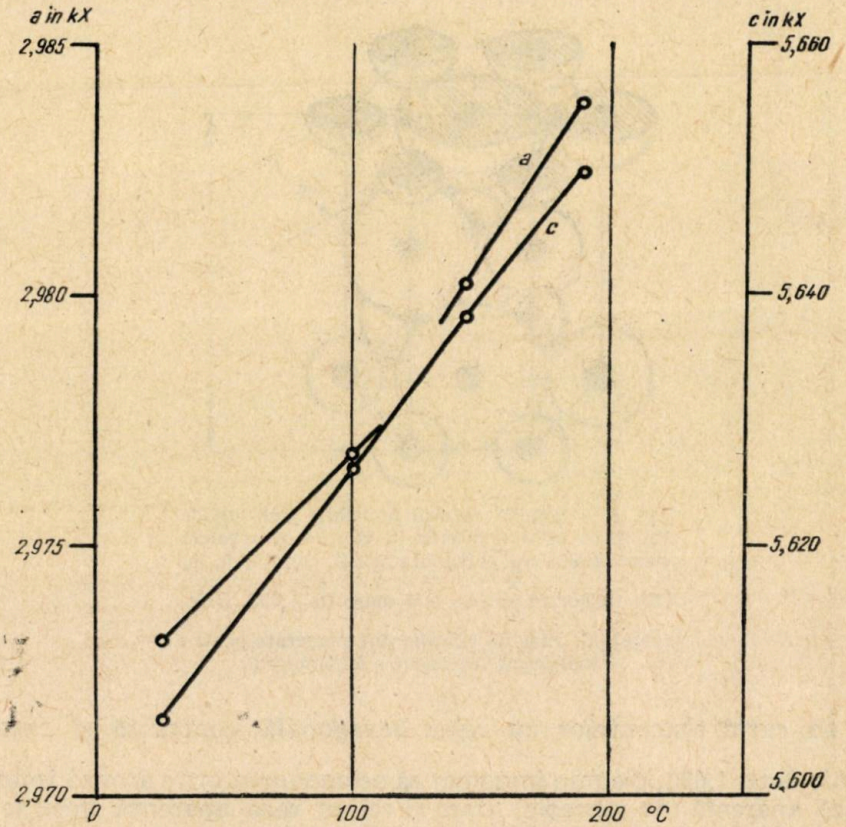


Fig. 6. — Variația parametrului rețelei cadmiului cu temperatura. Curba *1*. — Variația parametrului *a*; Curba *2*. — Variația parametrului *c*. Transpunerea grafică a datelor din literatură [21].

etape succesive. Socotim că topirea are loc mai întîi în zonele de neregularități structurale, ceea ce marchează efectul termic 1 din figură, iar apoi în timpul topirii rețelei cristaline are loc dezordonarea succesivă a așezării în rețea a celor cinci izotopi ai zincului. Pe diagramă în abscisă este timpul iar în ordonată diferența de forță electromotoare între cele două suduri ale unui termocuplu diferențial nichel-nichel crom-nichel avînd o sudură în etalonul de nichel și cealaltă în zinc. Nu s-au putut stabili diferențele de temperatură marcate în fiecare etapă de dezordonare. Socotim că ele trebuie să fie foarte mici. Pe abscisă s-au notat din 100 în 100°C și temperaturile în cuptor în vecinătatea probei de zinc. În zinc

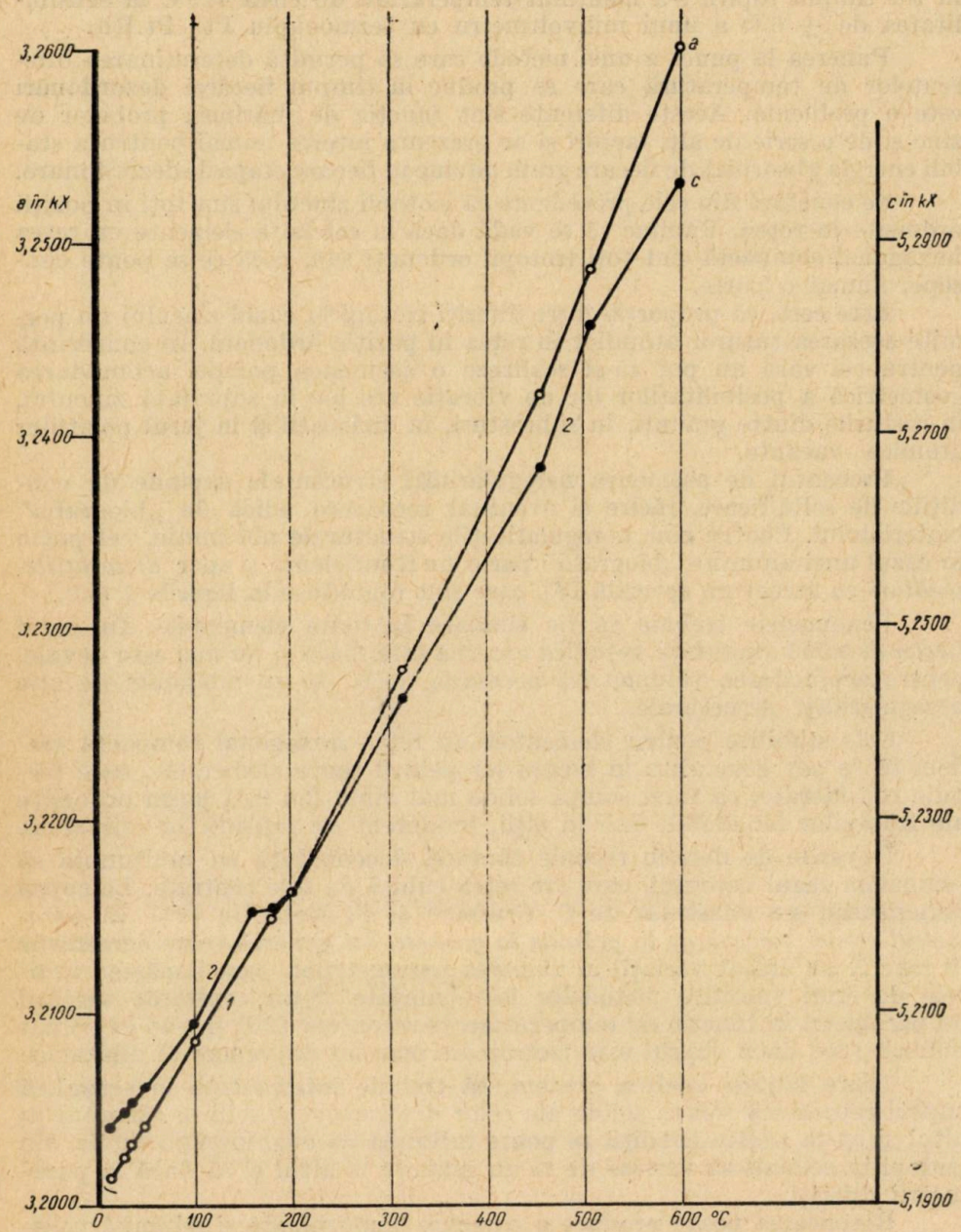


Fig. 7. Variaţia parametrilor reţelei magneziului cu temperatura.
Curba *1*. — Variaţia parametrului *a*; Curba *2*. — Variaţia parametrului *c*.
Transpunere grafică a datelor din literatură [23], [24].

în tot timpul topirii s-a menținut temperatura de circa 419°C la sensibilitatea de ± 5°C a unui milivoltmetru cu termocuplu Pt—Pt.Rh.

Punerea la punct a unei metode care să permită determinarea diferențelor de temperatură care se produc în timpul fiecărei dezordonări este o problemă. Aceste diferențe sînt funcție de mărimea probelor de zinc și de o serie de alți factori și ar prezenta interes numai pentru a stabili energia absorbită de fiecare gram de zinc în fiecare etapă de dezordonare.

Se constată din cele precedente că izotopii zincului sînt toți în poziții ordonate în rețea. Rămîne să se vadă dacă la celelalte elemente cu rețea hexagonal compactă sînt toți izotopii ordonați sau, ceea ce se poate concepe, numai o parte.

Este cert, că proporția între diferiți izotopi în cazul zincului nu permite așezarea tuturor atomilor în rețea în poziție ordonată. În consecință pentru cei care nu pot să-și realizeze o asemenea poziție, acomodarea geometrică a posibilităților lor de vibrație are loc la suprafața zincului, în rosturile dintre grăunți, în subrosturi, în dizlocații și în jurul pozițiilor atomice vacante.

Procentul de asemenea neregularități structurale depinde de condițiile de solidificare, răcire și eventual recoacere adică de „biografia" materialului. Pentru zinc neregularitățile structurale obicinuite, cel puțin în cazul unei anumite „biografii" par a nu fi suficiente și apar *dislocațiile-picături* cu structură specială [8], care sînt reproduse în figurile 1 și 2.

Fenomenele trebuie să fie similare la toate elementele. În cazul *firelor de barbă* suprafața specifică externă este mare și nu mai este nevoie, pentru acomodarea volumetrică necesară, decît de un minimum de alte neregularități structurale.

Cele stabilite pentru elementele cu rețea hexagonal compactă credem că se pot generaliza în esența lor pentru toate elementele, care trebuie considerate, ca fiind soluții solide mai mult sau mai puțin ordonate ale izotopilor lor stabili unii în alții, indiferent de rețeaua lor cristalină.

Dovezile de detaliu trebuie căutate, deocamdată ne mulțumim să semnalăm cazul cuprului, care are rețea cubică cu fețe centrate. La cupru policristalin s-a constatat de C. Crussard și F. Aubertin [25] că *parametrul rețelei variază de la grăunte la grăunte*. În general, toate cercetările în raze X au arătat variații în valoarea parametrilor, care depășesc limitele de erori specifice metodelor întrebuințate. S-au constatat variații de parametri în funcție de temperatura de recoacere [25] și s-au exprimat îndoieli [26] dacă cuprul este izotrop din punctul de vedere al dilatației.

Toate faptele acestea credem, că trebuie interpretate în sensul,că cuprul reprezintă soluții solide ale celor doi izotopi stabili ai săi unul în altul și că în aceste condiții se poate întîmpla ca concentrația unuia din izotopi în celălalt să varieze de la un grăunte la altul și să ducă la parametrii diferiți.

Recoacerea poate produce o oarecare omogenizare și schimbă parametrii așa cum s-a constatat [25].

Dacă la cupru fenomenele apar întîmplător, mai clare, la alte elemente ele se poate să nu poată fi evidențiate, dar ele trebuie să existe.

În orice caz dislocațiile și celelalte neregularități structurale apar în mare parte legate de izotopii stabili.

Micșorarea în general a domeniilor de coerență reticulară la răciri rapid pare și ea legată de izotopii stabili al căror rol în proprietățile mecanice ale metalelor trebuie să fie foarte mare. Izotopii stabili puri trebuie să aibă proprietăți mecanice sensibil diferite de amestecurile lor.

Faptul că elementele cu un singur izotop stabil, cu excepția heliului, au raportul $\frac{c}{a}$ mai mic decît 1,633 nu apare explicabil în baza celor ce preced.

Credem că explicația este totuși ușoară, dacă ținem seamă, că forțele de atracție dintre atomi în lungul parametrilor a sînt mult mai mici decît cele dintre planele reticulare în direcția parametrului c. Geometria rețelei pune aceasta clar în evidență.

În aceste condiții există o comprimare suplimentară a rețelei, cu deformația corespunzătoare, în direcția parametrului c. Deformația depinde de configurația electronică a atomilor în prezență și deci contracția va diferi de la element la element. La elementele cu mai mulți izotopi stabili efectul de contracție în direcția parametrului c al rețelei se suprapune peste fenomenele discutate anterior. În cazul heliului forțele de legătură fiind de tip Van der Waals și deci foarte mici, efectul de contracție în direcția parametrului c este imperceptibil și deci raportul $\frac{c}{a}$ este sensibil egal cu 1,633.

IV. CONCLUZII

Studiul proprietăților fizice ale zincului oferă posibilitatea de a descifra unele detalii privind structura reticulară a elementelor.

— Plecînd de la faptul că amplitudinea de vibrație a atomilor în rețea trebuie să depindă de masa lor rezultă că volumul ocupat, la o anumită temperatură, de fiecare atom în rețea este funcție de numărul de masă al atomului. Aceasta este valabil atît pentru elemente diferite, cît și pentru izotopii cu număr de masă diferit ai aceluiași element.

— Faptul că volumul ocupat la o anumită temperatură de atomii izotopilor stabili ai aceluiași element este diferit de la izotop la izotop, crează posibilitatea unor distanțe între atomi diferite de cele care ar rezulta pentru atomi cu volume aparente egale.

— În cazul elementelor cu rețea hexagonal compactă se pot realiza așezări diferite ale atomilor în rețea, în funcție de proporțiile izotopilor stabili și de volumele lor de vibrație. Se poate realiza o așezare (fig. 5) de atomi mari și mici în planele reticulare (0001), care duce la un parametru a mai mic decît cel corespunzător diametrelor atomilor cu volumul de vibrație cel mai mare și deci la un raport $\frac{c}{a}$ mai mare decît 1,633... Este cazul la zinc și cadmiu.

De asemenea, se poate realiza un aranjament în care alternativ în două plane consecutive (0001) să fie atomi mici și atomi mari și să ducă la un parametru c mai mic și la un raport $\frac{c}{a}$ de asemenea mai mic decît 1,633...

Abaterea de la raportul $\frac{c}{a} = 1{,}633\ldots$ este cu atît mai mare cu cît diferența între numărul de masă maxim și cel minim al izotopilor stabili ai elementului respectiv este mai mare.

— La elementele cu rețea hexagonal compactă și cu un singur izotop stabil raportul $\frac{c}{a}$ este mai mic decît 1,633..., deoarece forțele totale de atracție între atomi în direcțiile parametrului a sînt apreciabil mai mici decît între atomii dintre două plane consecutive (0001) în direcția axei c. Rezultă o comprimare mai mare a rețelei în direcția axei c, însoțită de micșorarea parametrului c, și implicit a raportului $\frac{c}{a}$.

— În cazul heliului forțele de legătură, de tip Van der Waals sînt foarte mici și deci contracția suplimentară în direcția axului c imperceptibilă, ceea ce duce la un raport $\frac{c}{a}$ sensibil egal cu 1,633...

— Elementele cu mai mulți izotopi stabili apar ca soluții solide mai mult sau mai puțin ordonate ale izotopilor unii în alții.

— Dezordonarea soluțiilor are loc la zinc în timpul trecerii din stare solidă în stare lichidă și este perceptibilă pe cale termică (fig. 4).

— Cele stabilite pentru elementele cu rețea hexagonal compactă își au corespondență la toate elementele, dar nu sînt în general elemente pentru evidențierea lor. Totuși la cupru apare existența unor soluții solide diferite de la un grăunte cristalin la altul, ceea ce duce la diferențe sensibile de parametrii.

— Neregularitățile structurale (rosturi, subrosturi, dislocații, poziții atomice vacante) sînt într-o largă măsură consecința necesității de acomodare volumetrică cu minim de energie liberă a izotopilor stabili în funcție de „biografia" materialului.

— Suprafața exterioară specific mult mai mare la *firele de barbă* face posibile acomodări volumetrice interne cu un minim de neregularități structurale.

— Punctele de transformare *subalotropică* și proprietățile mecanice ale elementelor pot fi în largă măsură determinate de izotopii stabili prezenți.

— Este de așteptat ca unii izotopi puri să aibă proprietăți mecanice net diferite de amestecurile de izotopi ale acelorași elemente.

CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE
AL ACADEMIEI R. P. R.

INSTITUTUL
POLITEHNIC BUCUREȘTI

Primită la redacție la data de 2 februarie 1962

СВОЙСТВА ЦИНКА КАК ОСНОВА ДЛЯ ВЫВОДОВ И ГИПОТЕЗ ОТНОСИТЕЛЬНО РОЛИ ИЗОТОПОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ

РЕЗЮМЕ

Из исследований аномалий в структуре и свойств цинка и других элементов с компактной гексагональной кристаллической решеткой, были сделаны выводы относительно решетчатой структуры всех элементов.

— Исходя от того, что амплитуда вибрации атомов в кристаллической решетке должна зависеть от их массы, следует, что объем, занимаемый при определенной температуре каждым атомом в решетке, есть производная от массового числа атома. Это справедливо как для различных элементов, так и для изотопов с различным массовым числом одного и того же элемента.

— То, что объем, занимаемый при определенной температуре атомами стабильных изотопов одного и того же элемента, различен для каждого изотопа, создает возможность отличия некоторых расстояний между атомами от расстояний, получающихся для атомов с одинаковыми кажущимися объемами.

— В случае элементов с компактной гексагональной решеткой можно осуществить различные расположения атомов в решетке в зависимости от соотношения между стабильными изотопами и от их вибрационных объемов. Можно добиться расположения (см. рис. 5) малых и больших атомов в плоскостях кристаллической решетки (0001) таким образом, чтобы параметр a был меньше, чем тот, который соответствует диаметрам атомов с наибольшим вибрационным объемом, и соотношение $\frac{c}{a}$ было бы, следовательно, больше 1, 633 ... Это случай цинка и кадмия.

Можно также осуществить расстановку, в которой поочередно в двух смежных плоскостях 0001 будут малые и большие атомы, что привело бы к уменьшению параметра c и к соотношению $\frac{c}{a}$ так же меньше 1, 633...

Отклонение от соотношения $\frac{c}{a} = 1{,}633$. ... тем больше, чем больше разница между максимальным и минимальным массовыми числами стабильных изотопов данного элемента.

— Для элементов с компактной гексагональной решеткой и с одним единственным стабильным изотопом соотношение $\frac{c}{a}$ меньше, чем 1, 633 ..., т.к. суммарная сила притяжения между атомами по направлению параметра a значительно меньше, чем между ато-

мами из двух смежных плоскостей 0001 по направлению оси *c*.Получается большее сдавливание решетки по направлению оси *c*, что ведет к уменьшению параметра *c* и, тем самым, и соотношения $\frac{c}{a}$.

В случае гелия силы связи типа Ван-дер-Ваальса очень малы и поэтому дополнительное сжатие по направлению оси *c* незначительно, что ведет к получению соотношения $\frac{c}{a}$, близкого к 1, 633. ....

— Элементы, имеющие несколько стабильных изотопов, являются более или менее упорядоченными твердыми растворами одних изотопов в других.

— Нарушение порядка растворов имеет место у цинка при его переходе из твердого в жидкое состояние и обнаруживается термодифференциальным методом (рис. 4).

— То , что было установлено для элементов с компактной гексагональной кристаллической решеткой, справедливо для всех элементов, но подтверждающий фактический материал пока отсутствует. Все же у меди было обнаружено наличие различных твердых растворов, отличных у одного зерна, по сравнению с другим, что ведет к довольно чувствительной разнице в параметрах.

— Структурные неоднородности (прорастания, микропрорастания, дислокации, атомные пустоты) являются, в большой мере, следствием необходимости в объемном упорядочении с минимальной свободной энергией стабильных изотопов в зависимости от "биографий" материала.

— Большая внешняя специфическая поверхность у волосообразных кристаллов создает возможность внутренней объемной упорядоченности с минимальными структурными неоднородностями.

— Точки „субаллотопического" превращения и механические свойства элементов могут быть в значительной мере определены соотношением между присутствующими стабильными изотопами.

— Следует ожидать, что чистые изотопы будут иметь механические свойства, резко отличающиеся от смесей изотопов одних и тех же элементов.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1 и 2. — Капли цинка, рассмотренные как дислокации особого типа в цинке высокой чистоты (99,999 % Zn) и подвижные дислокации цинка M [12]. На рис. 2 заметно взаимодействие подвижных дислокаций, которые в *A* разрушаются, а в *B* остаются целыми. В углах — детали. Все — рассмотрено через электронный микроскоп. Рисунки перепечатываются из [8].

Рис. 3. — Дилатация цинка. Кривая 1 — дилатация, измеренная диламетрически (суммарная дилатация) цинка, очищенного зонной плавкой. Цинковый стержень длиною 63 мм нагревается со скоростью 3°C в минуту. Кривая 2 — изменение параметра *a* в зависимости от температуры, в единицах кХ. Кривая 3 — изменение параметра *c* в зависимости от температуры в единицах кХ. Кривые *a* и *c* — по литературным данным [2].

Рис. 4. — Термодифференциальный анализ цинка с никелевым эталоном; нагрев со скоростью 3°С в минуту в атмосфере очищенного аргона, дифференциальная термопара никель-никель-хром-никель, регистрация оптическая.

Рис. 5. — Эскиз вероятного расположения стабильных изотопов с различными вибрационными объемами в кристаллической решетке элементов с компактной гексагональной решеткой, в которой соотношение $\frac{c}{a}$ больше 1,6333.... Разность в величине вибрационных радиусов утрирована для лучшего понимания явления.

Рис. 6. — Изменение параметра кристаллической решетки кадмия в зависимости от температуры. Кривая 1 — изменение параметра *a*. Кривая 2 — изменение параметра *c*. Графическое представление литературных данных [21].

Рис. 7. — Изменение параметра магния в зависимости от температуры. Кривая 1 — изменение параметра *a*. Кривая 2 — изменение параметра *c*. Графическое представление литературных данных [23], [24].

LES PROPRIÉTÉS DU ZINC, POINT DE DÉPART DE DÉDUCTIONS ET HYPOTHÈSES AU SUJET DU RÔLE DES ISOTOPES DANS LA STRUCTURE CRISTALLINE

RÉSUMÉ

Examinant les anomalies de structure et les propriétés du zinc et autres éléments à réseau hexagonal compact, l'auteur tire des conclusions concernant la structure réticulaire de tous les éléments.

— Partant du fait que l'amplitude de vibration des atomes dans le réseau doit dépendre de leur masse, il s'ensuit que, à une certaine température, le volume occupé dans le réseau par chaque atome dépend du nombre de masse de l'atome. Cela est valable aussi bien pour des éléments différents que pour les isotopes du même élément qui ont un nombre de masse différent.

— Le fait que le volume occupé à une certaine température par les atomes des isotopes stables, du même élément, diffère d'un isotope à l'autre, engendre la possibilité de l'existence de distances entre atomes différentes de celles qui résulteraient pour des atomes ayant des volumes apparents égaux.

— Dans le cas d'éléments à réseau hexagonal compact, on peut disposer différemment les atomes dans le réseau, en fonction des proportions des isotopes stables et de leurs volumes de vibration. On peut disposer (fig. 5) des atomes grands et petits dans les plans réticulaires (0001) de façon à aboutir à un paramètre *a* plus petit que celui qui correspond aux diamètres des atomes ayant le plus grand volume de vibration, et par conséquent à un rapport $\frac{c}{a}$ dépassant 1,633 ..., cas du zinc et du cadmium.

On peut également réaliser un arrangement où il y ait, alternativement dans deux plans consécutifs (0001), de petits et de grands atomes

et parvenir ainsi à un paramètre c plus petit et à un rapport $\frac{c}{a}$ inférieur aussi à 1,633 ...

La transgression du rapport $\frac{c}{a} = 1{,}633$ . . . est d'autant plus grande que la différence entre le nombre de masse maximum et celui de masse minimum des isotopes stables de l'élément respectif, est plus forte.

— Pour les éléments ayant un réseau hexagonal compact et un seul isotope stable, le rapport $\frac{c}{a}$ est inférieur à 1,633 ..., étant donné que la totalité des forces d'attraction entre atomes, dans les directions du paramètre a, sont sensiblement moindres qu'entre les atomes situés entre deux plans consécutifs (0001) en direction de l'axe c. Il en résulte une compression plus grande du réseau en direction de l'axe c, accompagnée de la diminution du paramètre c, et implicitement du rapport $\frac{c}{a}$.

— Dans le cas de l'hélium, les forces de liaison du type Van der Waals sont très petites et par conséquent la contraction supplémentaire en direction de l'axe c est imperceptible, ce qui conduit à un rapport $\frac{c}{a}$ sensiblement égal à 1,633 ...

— Les éléments qui ont plusieurs isotopes stables apparaissent comme des solutions solides, plus ou moins ordonnées, d'isotopes les uns dans les autres.

— La désorganisation des solutions a lieu pour le zinc pendant le passage de l'état solide à l'état liquide et elle est perceptible thermiquement (fig. 4).

— Les faits établis pour les éléments à réseau hexagonal compact trouvent leur correspondant pour tous les éléments, mais ce ne sont généralement pas des conditions pour leur mise en évidence. Toutefois, on constate pour le cuivre l'existence de solutions solides différentes d'un grain cristallin à l'autre, ce qui conduit à des différences sensibles de paramètres.

— Les irrégularités structurales (joints, sous-joints, dislocations, positions atomiques non occupées) sont en bonne partie la conséquence de la nécessité d'un accommodement volumétrique avec un minimum d'énergie libre des isotopes stables en fonction de la «biographie» du matériel.

— La surface extérieure, spécifiquement beaucoup plus grande pour les «whiskers» rend possible un accommodement volumétrique interne avec un minimum d'irrégularités structurales.

— Les points de transformation «suballotropique» et les propriétés mécaniques des éléments peuvent être déterminés dans une large mesure par les isotopes stables présents.

— Il faut s'attendre à ce que certains isotopes purs aient des propriétés mécaniques nettement différentes de celles des mélanges d'isotopes des mêmes éléments.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. et 2. — Gouttes de zinc, considérées comme des dislocations d'un type spécial, dans du zinc de grande pureté (99,999 % Zn), et dislocations mobiles *M* [12].

On voit dans la figure 2 l'interaction des dislocations mobiles et des gouttes, qui éclatent en *A*, mais restent intactes en *B*. Dans les angles, détails. Le tout vu au microscope électronique. Figures reproduites [8].

Fig. 3. — Dilatation du zinc.

Courbe *1*. Dilatation mesurée dilatométriquement (dilatation globale) d'un zinc purifié par la méthode de la fusion zonaire. Baguette de zinc longue de 63 mm, chauffée à raison de 3°C par minute.

Courbe *2*. Variation du paramètre *a* en fonction de la température, en unités kX.

Courbe *3*. Variation du paramètre *c* en fonction de la température, en unités kX.

Les courbes *a* et *c* d'après des données bibliographiques [2].

Fig. 4. — Analyse thermique différentielle du zinc avec étalon de nickel et chauffage à raison de 3°C par minute dans une atmosphère d'argon purifié, couple thermoélectrique différentiel nickel-nickel-chrome-nickel, enregistrement optique.

Fig. 5. — Croquis de la disposition probable des isotopes stables, à volumes de vibration différents, dans le réseau des éléments à réseau hexagonal compact et pour lesquels le rapport $\frac{c}{a}$ dépasse 1,633. Les différences des rayons de vibration sont exagérées en vue d'une meilleure compréhension du phénomène.

Fig. 6. — Variation des paramètres du réseau du cadmium avec la température.

Courbe *1*. Variation du paramètre *a*.

Courbe *2*. Variation du paramètre *c*.

Transposition graphique de données bibliographiques [21].

Fig. 7. — Variation des paramètres du réseau du magnésium avec la température.

Courbe *1*. Variation du paramètre *a*.

Courbe *2*. Variation du paramètre *c*.

Transposition graphique de données bibliographiques [23], [24].

BIBLIOGRAFIE

1. M. P. SLAVINSKI, *Proprietățile fizico-chimice ale elementelor*. Ed., tehnică, București, 1955, 130.
2. А. А. ПРЕСНЯКОВ, Л. И. ДАНТОВА, Доклады Акад. Наук СССР, **132**, *2*, 333 — 335 (1960).
3. Д. М. ЧИЖИКОВ, *Металлургия тяжелых цветных металлов*. Изд. Акад. Наук, Москва-Ленинград, 1948, 349.
4. М. П. СЛАВИНСКИЙ, Журнал Русского Металлургического Общества, *1*, 778 (1941).
5. И. И. ГЕРАСИМОВ, А. Н. КРЕСТОВНИКОВ, Химическая термодинамика цветной металлургии, ОНТИ, *1*, 127 (1960).
6. CH. MAUGUIN, *La structure des cristaux*. Ed. Société „Journal de Physique", Paris, 1924, 136.
7. C. D. HODGMAN, Handbook of Chemistry and Physics, Chemical Rubber Publ. Co., Cleveland, Ohio, 1956—1957.
8. A. FOURDEAUX, A. BERGHEZAN, Comptes rendus des séances de l'Acad. des Sciences, séance du 2 mai 1960.
9. A. FOURDEAUX, A. BERGHEZAN, W.W. WEBB, J. Applied Physics, **31**, *5*, 918, May (1960).
10. I. S. SERVI, M. STERN, W. W. WEBB, Trans. AIME, *212*, 361 (1958).
11. PLEHANOV, KOGNEO, Trud. Inst. Metall. Ural, *3* (1959).
12. E. A. OWEN, E. L. YATES, Phil. Mag., **17**, 113 (1939).
13. O. BOLGIU, M. BOLGIU, Studii și cercetări de metalurgie, Acad. R.P.R., **7**, *1*, 7 (1962).
14. O. BOLGIU, M. BOLGIU, TR. NEGRESCU, Studii și cercetări de metalurgie, **4**, 471 (1960); Rev. Roumaine de Métallurgie, **VI**, *1*, 9 (1961).

15. R. MENOLD, Zeitschrift für Physik, **157**, 499 (1960).
16. A. TAYLOR, R. W. FLOYD, Acta Cryst., **3**, 285 (1950).
17. L. MARICK, Phys. Rev., **49** (ii), 831 (1936).
18. L. S. DARKEN, R. W. GURRY, Physical Chemistry of Metals, McGraw-Hill Book Company, Inc. New York, Toronto, Londra, 1953, 37—63.
19. C. J. SMITHELLS, Metals reference book, vol. I, Ed. 2, 1955.
20. W. B. PEARSON, Handbook of latica spocings and structure of metals and alloys, Pergamon Press, Londra, New York, Paris, Los Angeles, 1958.
21. G. F. KOSOLAPOV, A. K. TRAPESNIKOV, Z. Krist., A91, 410 (1935).
22. D. A. EDWARS, W. E. WALLACE, R. S. CRAIG, J. Amer. Chem. Soc., **74**, 5 256 (1952).
23. G. V. RAYNOR, W. HUME-ROTHERY, J. Inst. Met., *65*, 379 (1939).
24. R. S. BUSK, J. Metals, **4**, 207 (1952).
25. C. CRUSSARD, F. AUBERTIN, Rev. Mét., **46**, 354 (1949).
26. D. S. EPPELSHEIMER, R. R. PENMAN, Physica, **16**, 792 (1950).

OBȚINEREA MONOCRISTALELOR DE InSb ȘI STUDIUL REPARTIȚIEI DISLOCAȚIILOR ÎN ELE *)

DE

N. PETRESCU, M. PROTOPOPESCU și M. SOMEȘAN

Proprietățile interesante ale compusului InSb printre care se remarcă mobilitatea ridicată a purtătorilor de sarcină și o deosebită sensibilitate a caracteristicilor electrice în funcție de cîmpul magnetic, au stimulat numeroase cercetări cu caracter teoretic și aplicativ.

Lucrările efectuate la noi în țară pentru obținerea compusului InSb [1] urmate de studii în vederea utilizării sale în industrie, în dispozitive de măsură prin efect Hall, au pus problema tragerii de monocristale de InSb. Metoda folosită de noi pentru creșterea monocristalelor a fost metoda tragerii din topitură (metoda Czochralski). În acest scop a fost construit aparatul din figura 1 care are următoarele caracteristici principale :

Partea în care are loc creșterea monocristalului este constituită dintr-un tub de sticlă de cuarț (*1*) închis la cele două capete prin piese de sticlă (*2*, *3*) în care două tije calibrate (*4*, *5*) pot executa etanș mișcările de translație și rotație. Creuzetul în care se topește materialul este din sticlă de cuarț și se sprijină prin intermediul unui tub de cuarț pe tija *4* care este cuplată printr-o legătură elastică la un sistem de antrenare constituit dintr-un motor electric cu turație variabilă (*6*) și două reductoare (*7*). În dreptul creuzetului se află cuptorul cu rezistență electrică (*8*) alimentat de la o sursă stabilizată. Atît cuptorul cît și aparatul sînt prinse în suporturi și pot executa mișcări laterale și verticale care să asigure centrarea creuzetului față de cuptor.

Prin una din prelungirile laterale ale tubului (*9*) se introduce un termocuplu, iar prin cealaltă (*10*) se poate acționa direct în creuzet în condiții

*) Lucrarea de față a fost comunicată la consfătuirea : „Semiconductorii și aplicațiile lor" care a avut loc între 11 și 13 decembrie 1961, București.

de etanşeitate a aparatului în scopul înlăturării peliculei de oxid de deasupra topiturii. Tija (*4*) care susţine germenele de creşterea monocristalului (*11*), primeşte o mişcare de ridicare, transmisă de la un motor electric, demultiplicată printr-un reductor cu trei trepte şi un reductor variabil cu fricţiune (*12*). Viteza de tragere poate fi reglată de la 1 mm/oră la 100 mm/oră.

Operaţiile de tragerea monocristalelor au fost efectuate în atmosferă de argon purificat în prealabil de oxigen prin trecere printr-o coloană cu burete de titan încălzit la 1000°C (*13*).

Tragerea unui monocristal se efectuează în modul următor :

În creuzetul de cuarţ se introduce InSb purificat zonar şi decapat în acid azotic şi clorhidric pur. După introducerea argonului şi topirea compusului se mai face o ultimă centrare a tubului de cuarţ şi creuzetului faţă de cuptor în aşa fel ca la scăderea temperaturii cristalizarea să înceapă în centrul suprafeţei topiturii. Se centrează de asemenea germenele ca să vină în centrul creuzetului. Cu toate că argonul este purificat de oxigen, în timpul topirii se formează la suprafaţa compusului o peliculă de oxid, probabil datorită aerului care a rămas între bucăţile de InSb. Această peliculă de oxid ne-a produs la început multe inconveniente. În cele din urmă a fost adoptată soluţia îndepărtării ei cu o spatulă de sticlă de cuarţ introdusă printr-o garnitură de cauciuc în una din ramificaţiile laterale ale tubului.

După obţinerea unui regim termic staţionar se aduce temperatura la cîteva grade peste temperatura de topire a compusului InSb se coboară trăgătorul cu germenele şi se introduce în topitură, se lasă să se topească puţin germenele la suprafaţă pentru a face un contact bun cu topitura, se conectează rotirea creuzetului şi ridicarea tijei şi se reglează treptat temperatura pentru a aduce diametrul monocristalului la diametrul necesar.

Regimul optim de creştere a monocristalelor a fost stabilit la o viteză de ridicare de 40 mm/oră şi la o viteză de rotire a creuzetului de 2—3 rotaţii/minut.

Deoarece noi nu am posedat un germene monocristalin pentru amorsarea creşterii monocristalului, am folosit un germene policristalin căruia în timpul creşterii i-am micşorat mult diametrul (sub 1 mm) reuşind astfel după cîteva încercări să prindem în secţiune un singur cristal din care a fost crescut un monocristal. S-au obţinut astfel monocristale lungi de 50 mm cu diametrul de 10 mm.

Direcţia de creştere a monocristalelor a fost [110]. Orientarea cristalografică a fost determinată cu ajutorul razelor X prin metoda Laue cu reflexie înapoi.

Compusul InSb cristalizează într-o reţea de tipul blendei de zinc în care atomii de In şi Sb sînt dispuşi în vîrfurile unor tetraedri în acelaşi mod ca şi atomii de siliciu sau germaniu în reţeaua de tip diamant. Din acest motiv este de aşteptat ca unele din observaţiile care au fost făcute la creşterea monocristalelor de siliciu sau germaniu să se confirme şi la creşterea monocristalelor de InSb.

Atît compusul InSb cît şi alţi compuşi de tipul $A^{III}B^{V}$ care cristalizează în reţeaua de tipul blendei de zinc, suferă la fel ca siliciul sau ger-

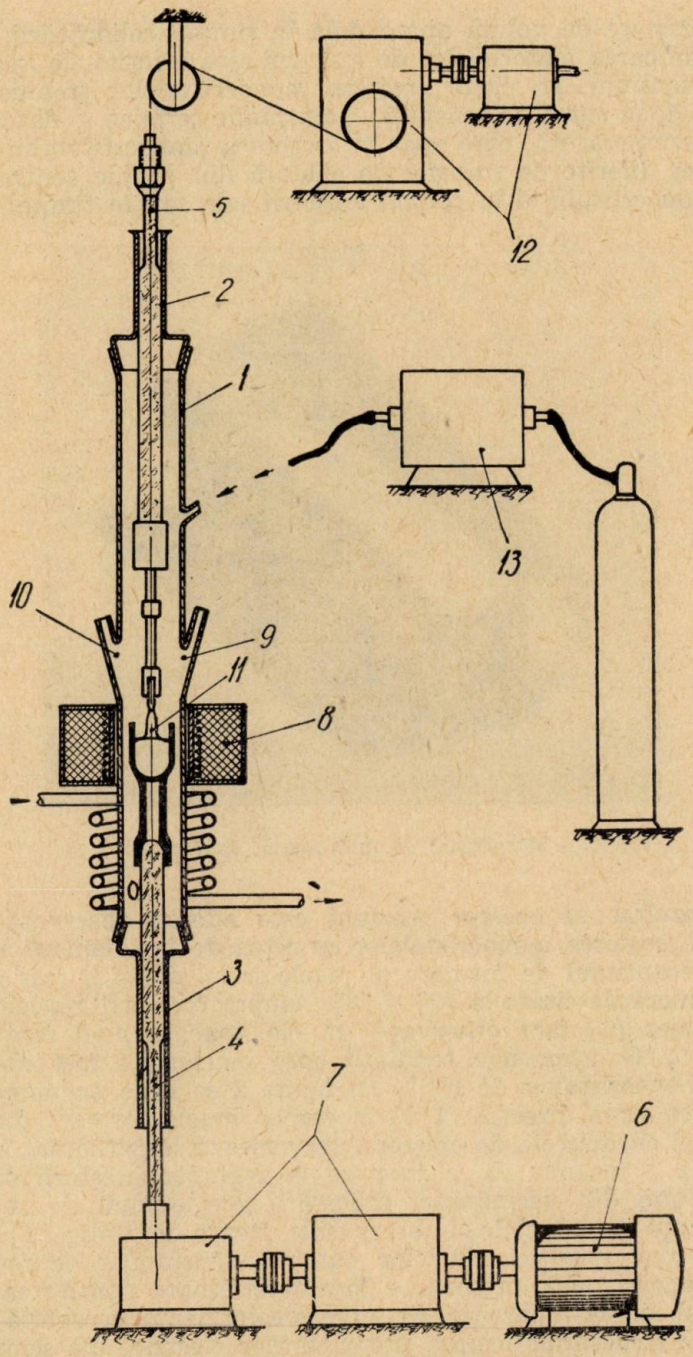


Fig. 1. — Instalație de tras monocristale.

maniul o creştere de volum apreciabilă în timpul solidificării. Din acest motiv solidificarea materialelor de mai sus este însoţită de apariţia unor puternice tensiuni. În cazul creşterii monocristalelor trebuie avută în vedere o a doua sursă de tensiuni — tensiunile termice — datorate gradienţilor de temperatură, care apar în secţiunea monocristalului ca urmare a condiţiilor diferite de transfer de căldură din părţile centrale şi exterioare a monocristalului în timpul creşterii sale sau în timpul răcirii (2).

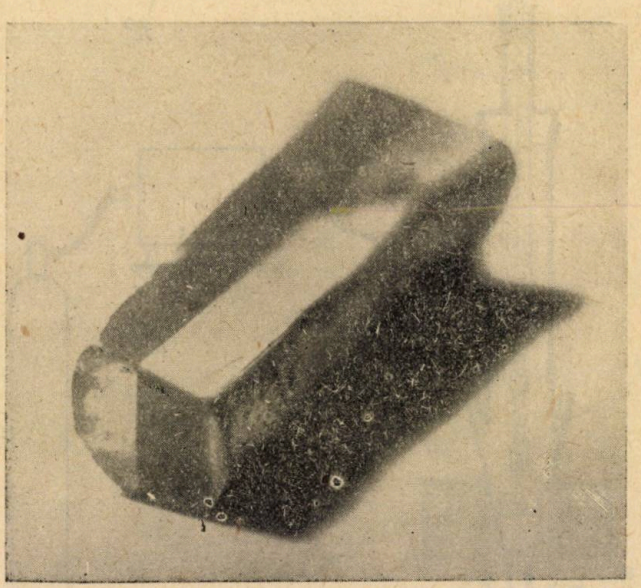


Fig. 2. — Monocristal de InSb maclat după planul (111).

Ca rezultat al acestor tensiuni este adesea observată formarea maclelor la creşterea monocristalelor cu reţea de tip diamant sau blendă de zinc. Mecanismul de formare al maclelor în siliciu a fost amănunţit studiat în lucrările citate la [2] şi [3]. Asupra formării maclelor în InSb Gremmelmaier [4] face observaţia că ele apar în mod frecvent după planele {111}. O asemenea tendinţă spre maclare a fost observată şi de noi în monocristalele de InSb. În figura 2 se vede un monocristal de InSb crescut după direcţia [110] în care o maclă formată după planul (111) paralel cu direcţia de creştere, traversează longitudinal întreg cristalul. Macla a început să se formeze în regiunea creşterii diametrului monocristalului din vecinătatea îngustării germenului. Acest fapt este în concordanţă cu calculele şi observaţiile făcute de Billig [2] cu privire la posibilitatea apariţiei maclelor datorită tensiunilor termice.

În monocristalele crescute a fost determinată densitatea dislocaţiilor şi modul lor de repartiţie. Se cunoaşte influenţa deosebită pe care o au defectele structurale asupra proprietăţilor electrice ale semiconductorilor în special asupra mobilităţii şi duratei de viaţă a purtătorilor de sar-

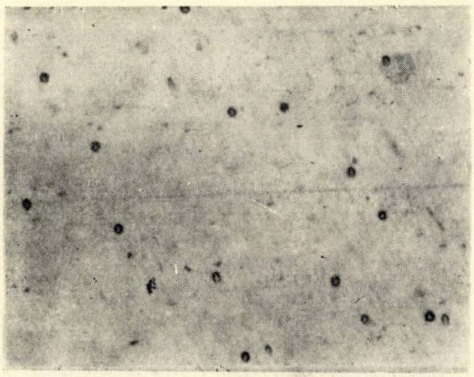


Fig. 3. — Dislocaţii în regiunea centrală a unui monocristal (mărire 340 ×)

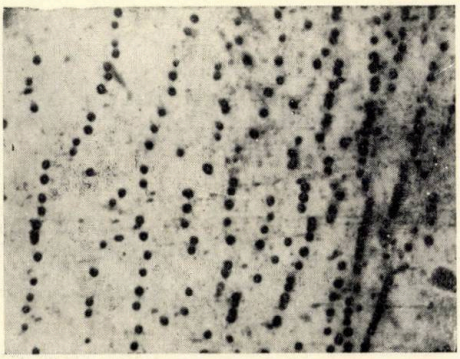


Fig. 4. — Dislocaţii în regiunea marginală a monocristalului din figura 3 (mărire 340 ×

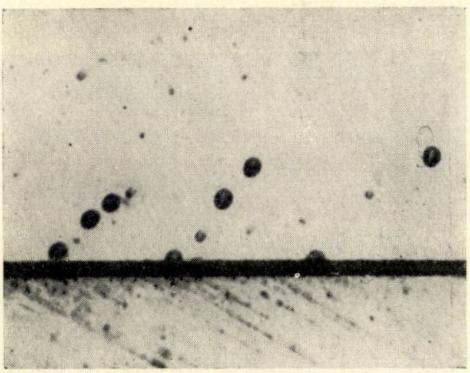


Fig. 5. — Dislocaţii în cristalul de bază la limita de maclare (mărire 680 ×).

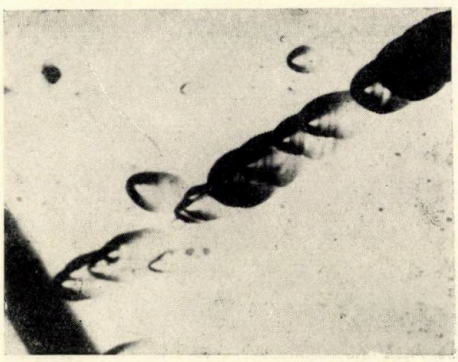


Fig. 6. — Şir de dizlocaţii oprit de linia de maclare (mărire 450 ×).

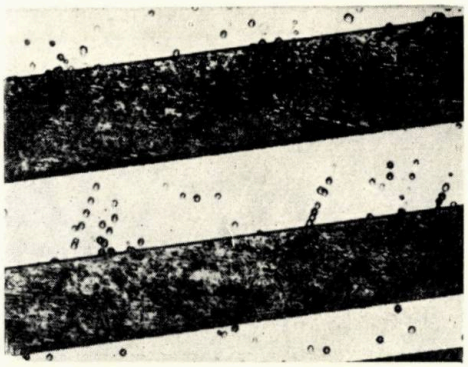


Fig. 7. — Dislocaţii orientate după linii de alunecare în regiunea dintre macle (mărire 340 ×).

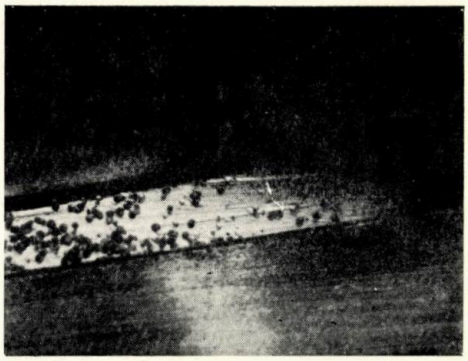


Fig. 8. — Dislocaţii într-o maclă formată la marginea unui monocristal (mărire 340 ×).

Fig. 9. — Dislocaţii într-o maclă (mărire 200 ×).

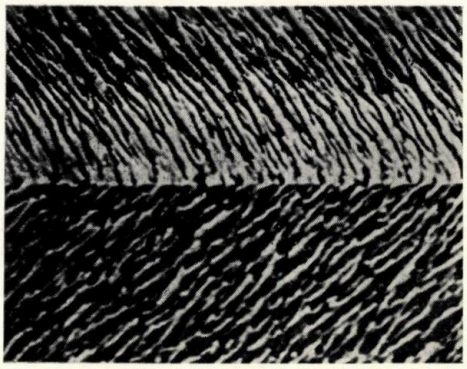


Fig. 10. — Figuri de coroziune într-un cristal maclat (mărire 160×); *a* — *b* graniţa maclei.

cină. Dislocațiile au fost puse în evidență prin atac chimic cu un reactiv format din 10 părți acid azotic concentrat, 40 părți acid lactic, 5 părți acid fluorhidric și 15 părți apă distilată [5]. Densitatea de dislocații determinată, a variat pe secțiunea monocristalului între 10^2—10^3 dislocații/cm^2. În figura 3 este redată o porțiune din mijlocul unui monocristal cu o densitate de dislocații de $1{,}5.10^2$ dislocații/cm^2. La marginile aceluiași monocristal unde datorită tensiunilor au avut loc numeroase alunecări după planele octaedrice se constată o densitate mult mai ridicată de dislocații care ajunge pînă la 4.10^3 dizlocații pe cm^2 precum și o dispunere a lor după linii de alunecare (fig. 4).

Cercetînd monocristale care conțin macle și făcînd o comparație între distribuția dislocațiilor în cristalul de bază și maclă, se remarcă în general o densitate mai mică de dislocații în maclă ceea ce este în concordanță cu acele interpretări care, bazate pe rolul de piedică al planului de maclare pentru alunecări și prin urmare pentru dezvoltarea dislocațiilor, susțin că în macle — în special în cele crescute de la marginea monocristalului — numărul de dislocații este cu mult mai mic decît în cristalul de bază.

În figurile 5, 6 și 7 sînt prezentate micrografii ale unor monocristale cu macle. Se observă aglomerarea dislocațiilor pe linii de alunecare la granițele maclei. În cazurile arătate dislocațiile nu au reușit să treacă limita maclei.

Prezența dislocațiilor în macle nu este însă condiționată neapărat de trecerea lor peste limita maclei. Sînt posibile și alte mecanisme de formare a dislocațiilor în macle, care nu pretind existența unor dizlocații inițiale (provenite fie din germene fie din dislocațiile care ar fi străbătut granița maclei) pe baza cărora să se dezvolte noi dislocații sub influența tensiunilor termice. Un asemenea mecanism care nu presupune existența unor dislocații inițiale poate fi observat în maclele care își au originea la marginea monocristalului și care deci nu conțin dislocații provenite din germene. Sub influența tensiunilor puternice în aceste macle se pot genera dislocații prin mecanisme proprii dacă orientarea cristalografică a maclei este favorabilă față de tensiuni.

În figura 8 este redat un asemenea caz în care într-o maclă crescută de la marginea cristalului s-a format un mare număr de dislocații. În figură este cuprinsă regiunea în care se formează macla ; numărul ridicat de dislocații se păstrează însă pe toată lungimea ei. În monocristalul din figura 2 se observă o maclă care își are origina, la fel ca și macla anterioară la marginea monocristalului. Cu toate acestea densitatea dislocațiilor din maclă depășește densitatea lor în cristalul de bază. Pentru a explica această distribuție a dislocațiilor trebuie să admitem că sub influența tensiunilor termice și anume în regiuni de concentrație puternică a tensiunilor, s-au format surse de dislocații care au inițiat benzile de alunecare care se văd în figura 9.

În legătură cu distribuția dislocațiilor în monocristalele de InSb mai trebuie făcută remarca că reactivul utilizat pentru punerea lor în evidență are o acțiune selectivă de atac, adică acționează diferit

pe diferite plane cristalografice în funcţie de orientarea acestora şi de condiţiile de atac.

Din acest motiv aprecierea densităţii dislocaţiilor s-a făcut în fiecare caz pe mai multe secţiuni după direcţii cristalografice diferite. O acţiune de atac prelungită, în condiţii determinate, poate duce la o coroziune selectivă în raport cu direcţiile cristalografice aşa cum se vede în figura 10. Orientarea maclei din această figură poate fi determinată pe baza direcţiilor preferenţiale de atac.

ПОЛУЧЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ In Sb И ИЗУЧЕНИЕ РАПРЕДЕЛЕНИЯ ДИСЛОКАЦИИ В НИХ

РЕЗЮМЕ

Излагаются результаты опытов по выращиванию монокристаллов, а также описываются аппаратура и условия работы. В выращенных монокристаллах было изучено распределение дислокации, возможность образования двойников, а также распределение дислокации между основным кристаллом и двойником. Наблюдаемая повышенная плотность дислокации в двойнике, по сравнению с основным кристаллом, объяснялась, при обсуждении результатов относительно распределения дислокации, образованием в двойнике собственных источников дислокаций.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Установка для выращивания монокристаллов.

Рис. 2. — Монокристалл InSb, двойникованный по плоскости (111).

Рис. 3. — Дислокации в центральной области монокристалла (увеличение 340 ×).

Рис. 4. — Дислокации в краевой области монокристалла из рис. 3 (увеличение 340 ×).

Рис. 5. — Дислокации в основном кристалле на границе с двойником (увеличение 680 ×).

Рис. 6. — Ряд дислокаций, прерванный линией двойникования (увеличение 450 ×).

Рис. 7. — Дислокации, ориентированные по плоскостям скольжения в области между двойниками (увеличение 340 ×).

Рис. 8. — Дислокации в двойнике, образованном на краю монокристалла (увеличение 340 ×).

Рис. 9. — Дислокации в двойнике (увеличение 200 ×).

Рис. 10. — Ямки травления в двойнике (увеличение 160 ×); *a*—*b* — граница двойника.

OBTENTION DE MONOCRISTAUX DE InSb ET ÉTUDE DE LA RÉPARTITION DES DISLOCATIONS QU'ILS RENFERMENT

RÉSUMÉ

Les auteurs présentent leurs travaux relatifs à la croissance des monocristaux. Ils décrivent l'appareillage et les conditions de travail.

Ils ont étudié la distribution des dislocations dans les monocristaux grossis, la possibilité de formation de macles, ainsi que la répartition des dislocations entre le cristal fondamental et la macle. Ils discutent en outre les résultats concernant la répartition des dislocations, interprétant la possibilité de l'apparition d'une densité de dislocations plus élevée dans la macle que dans le cristal fondamental, conséquence de la naissance dans les macles de sources propres qui provoquent des dislocations.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Installation pour l'obtention de monocristaux.
Fig. 2. — Monocristal de InSb maclé suivant le plan (111).
Fig. 3. — Dislocations dans la région centrale d'un monocristal (× 340).
Fig. 4. — Dislocations dans la région marginale du monocristal de la fig. 3 (× 340).
Fig. 5. — Dislocations dans le cristal fondamental à la limite de maclage (× 680).
Fig. 6. — Rangée de dislocations interrompue par la ligne de maclage (× 450).
Fig. 7. — Dislocations orientées suivant des lignes de glissement, dans la région située entre les macles (× 340).
Fig. 8. — Dislocations dans une macle formée sur le bord d'un monocristal (× 340).
Fig. 9. — Dislocations dans une macle (× 200).
Fig. 10. — Figures de corrosion dans un cristal maclé (× 160) $a-b$ — limite de la macle.

BIBLIOGRAFIE

1. M. PROTOPOPESCU, N. PETRESCU, D. DRIMER, A. MOROIANU, Studii și cercetări de metalurgie, *4* (1961).
2. E. BILLIG, Proceedings of the Royal Society, **235**, *1200* (1956).
3. М. Г. МИЛВИДСКИЙ, Л. В. ЛАЙНЕР, Физика твердого тела, **III**, *1* (1961).
4. R. GREMMELMEIER, O. MAELELUNG, Zeitschrift für Naturforschung 8-a, *333* (1953).
5. R.E. MARINGER, Journal of Applied Physics, **29**, *8*, (1958).

UNELE ASPECTE ALE COROZIUNII ATMOSFERICE ÎN CENTRELE METALURGICE DIN R.P.R.

DE

I. CORNEA şi ŞT. ZĂMÎRCĂ

Atmosfera este cel mai răspîndit dintre mediile corozive care acţionează asupra materialelor metalice de construcţie. Potrivit unor calcule aproximative [1], din tonajul total de produse feroase utilizate, circa 80% sînt folosite în condiţiile coroziunii atmosferice. În acelaşi timp, conform unor vechi date statistice publicate [2] în perioada 1890—1923, dintr-un total de 1 766 milioane de fier elaborat, 718 milioane t, adică 40%, au fost distruse prin coroziune. De atunci şi pînă astăzi cantităţile de materiale metalice utilizate sînt mai mari, iar pierderile prin coroziune au crescut şi mai mult datorită condiţiilor din ce în ce mai severe de lucru : temperaturi şi presiuni ridicate, atmosfere industriale foarte impurificate, solicitări mecanice puternice. O evaluare a pierderilor provocate de coroziunea atmosferică ar fi foarte greu de făcut. În tot cazul, prin compararea acestor date se poate ajunge la concluzia că pierderile provocate de coroziunea atmosferică sînt foarte mari, atît ca materiale — dintre care numai o parte sînt recuperabile — cît şi ca pierderi băneşti corespunzătoare ; în acest capitol se includ nu numai cheltuielile pentru înlocuirea utilajelor şi construcţiilor, cele pentru amortizarea şi repararea lor, ci şi cele cauzate de întreruperile temporare ale proceselor de producţie. Pierderile produse de coroziunea atmosferică par a se ridica la aproximativ 80% din cantitatea totală de material corodat.

I. TEORIA COROZIUNII ATMOSFERICE

În ceea ce priveşte lămurirea fenomenelor de coroziune atmosferică, un rol important l-a avut N. D. Tomaşov. Încă mai de mult, Evans [3] arăta că umiditatea este factorul principal în coroziunea atmosferică, care decurge aproape întotdeauna după un mecanism electrochimic.

Tomaşov [4] remarcă existenţa a trei tipuri de coroziune atmosferică, clasificarea făcîndu-se pe considerente de mecanism al reacţiilor şi anume :

1. Coroziunea atmosferică uscată, în absenţa totală a umezelii, are un mecanism de coroziune chimică, determinat şi frînat în acelaşi timp, de creşterea peliculei de oxid.

Viteza fenomenului depinde atît de viteza de difuzie, cît şi de viteza reacţiei chimice. Viteza difuziei ionilor şi electronilor depinde de calităţile electrochimice şi în special de conductibilitatea electrică şi de coeficienţii de transport de cationi, anioni şi electroni ai peliculei. În aer uscat, la temperatura camerei, viteza de creştere a peliculei decurge de obicei logaritmic, reacţia încetînd după un anumit timp. În cazul în care aerul conţine urme de compuşi sulfuroşi, creşterea peliculei va avea o viteză sporită, deoarece conductibilitatea electrică a unei asemenea pelicule este mai mare decît a celei pur oxidice. Coroziunea în atmosferă uscată se opreşte la o valoare destul de mică. Ea poate însă să se dezvolte mai departe, dacă umiditatea atmosferei variază în aşa fel încît permite trecerea la coroziunea semiumedă.

2. Coroziunea atmosferică semiumedă apare la o umiditate relativă mai mică de 100% şi se desfăşoară sub o peliculă extrem de fină de electrolit (apă), provenită în urma condensării, mai ales a condensării capilare la rosturile dintre părţile unei construcţii, în jurul unor fire de praf sau de cărbuni depuse pe suprafaţa metalică, între porii produşilor de coroziune etc. [4], precum şi în urma adsorbţiei [5]. Mecanismul reacţiei este de natură electrochimică, însă din pricina peliculei extrem de fine unele procese se petrec diferit de cele obişnuite la cufundarea în lichid. Asupra coroziunii atmosferice semiumede influenţează puternic grosimea peliculei de umiditate. În această privinţă, studiile interesante ale lui Rosenfeld şi Pavluţkaia [6] au arătat rolul important pe care îl are accesul oxigenului prin pelicula de electrolit asupra procesului de coroziune. Oxigenul poate acţiona asupra fenomenelor catodice prin mărirea vitezei de depolarizare catodică sau asupra celor anodice prin pasivizare, deci, fie mărind, fie micşorînd viteza de coroziune. Sînt astfel cazuri (pelicule de electroliţi de grosime de peste 150 microni) cînd viteza procesului de coroziune poate fi mai mare sau egală cu aceea la cufundare în electrolit, în timp ce în alte cazuri (pelicule sub 70 microni, concentraţii mici ale electrolitului), coroziunea sub peliculă este mai mică decît la cufundarea în electrolit. Viteza de acces a oxigenului nu depinde însă numai de grosimea peliculei de electrolit, ci şi de umiditatea relativă a aerului. După Tomaşov [4], Scorceletii şi Tukacinski [5], se poate forma o peliculă de umiditate pe metal la umidităţi relative ale aerului sub 100% şi în consecinţă coroziunea poate apare chiar la o umiditate relativă de 50—60%.

Deoarece însă procesul catodic care determină viteza de coroziune este sub influenţa directă a grosimii peliculei de electrolit şi se accentuează pentru pelicule subţiri atunci cînd accesul oxigenului este mai rapid, se întîmplă că, adeseori, coroziunea este mai puternică pentru peliculele subţiri decît pentru cele groase. Acest lucru apare evident, în special, la condensările datorite modificărilor bruşte de temperatură şi explică coroziunea puternică a metalelor în unele regiuni calde şi relativ uscate.

3. Coroziunea atmosferică umedă apare în condițiile existenței unei pelicule condensate vizibile și al unei umidități înconjurătoare de aproximativ 100%. Mecanismul coroziunii este același cu cel indicat anterior la punctul 2.

Din cele de mai sus se remarcă faptul că, procesele coroziunii atmosferice sînt foarte complexe, depind de mulți factori a căror variație, relativ mică, poate avea efecte mari în sensul reducerii sau accelerării acestei coroziuni.

Factorii cei mai importanți care acționează asupra coroziunii atmosferice sînt:

— umiditatea aerului; cantitatea de ploaie căzută; prezența în aer a corpurilor solide (praf, particole de cărbune, minereu etc.); gradul de iluminare solară; prezența în aer a unor agenți de impurificare (SO_2, H_2S, săruri etc.).

Deoarece coroziunea atmosferică diferă mult față de coroziunea obișnuită în electrolit, fiind dependentă și de acțiunea factorilor indicați mai sus, o justă apreciere a comportării metalelor și a folosirii mijloacelor de protecție se poate realiza nu pe calea cufundării epruvetelor în soluții, ci prin încercări directe în condițiile atmosferice reale. Pentru aceleași motive, rezultatele obținute în unele regiuni nu pot fi folosite ca atare pentru altele, cu condiții climatice schimbate. Chiar modificări climatice, mici în aparență, pot duce la diferențe importante în comportarea materialelor metalice și nemetalice.

Pentru orientare se folosește de obicei următoarea clasificare a tipurilor de atmosfere care pot acționa asupra construcțiilor metalice [7]:

1 — de țară,
2 — de oraș,
3 — industrială,
4 — marină,
5 — cazuri speciale (interior, atmosfera laboratoarelor etc.).

Acestea sînt însă cazuri limită; în situațiile concrete se întîlnesc adesea cîte două asemenea tipuri de atmosfere grupate într-un singur loc.

II. STUDII ȘI ÎNCERCĂRI LA COROZIUNE ATMOSFERICĂ EFECTUATE ÎN R.P.R.

Problemele de coroziune atmosferică ale diverselor construcții metalice din principalele centre industriale, precum și cele legate de folosirea unor mijloace adecvate de protecție, nu au constituit, pînă în prezent în țara noastră, obiectul unor studii riguros științifice, care să contribuie la rezolvarea lor și deci la realizarea unor importante deziderate economice ca: reducerea pierderilor inutile de metale, mărirea duratei de viață a construcțiilor metalice, asigurarea continuității proceselor de producție etc.

Dacă se ține seama de faptul că în anii regimului nostru de democrație populară, s-au construit și pus în funcțiune numeroase agregate industriale ca furnale, instalații de aglomerare, baterii de cocsificare etc. se poate spune că impurificarea cu praf și gaze industriale a atmosferei

din centrele industriale s-a mărit și implicit, în aceeași măsură a crescut și posibilitatea de corodare a construcțiilor metalice.

Ca urmare, s-a făcut tot mai mult simțită lipsa unor date privind valorile precise ale coroziunii atmosferice din principalele centre industriale, valori care prezintă un deosebit interes pentru economia națională.

Totodată se pune problema trecerii la cele mai eficace și economice mijloace de protecție, alese pe baza unor criterii științifice, care să includă atît verificarea lor în condițiile naturale de coroziune atmosferică, cît și condițiile optime de aplicabilitate ale acestora.

Începînd din anul 1958, autorii acestui articol au luat în studiu o serie de probleme de coroziune atmosferică a construcțiilor metalice din principalele centre industriale metalurgice din țara noastră : Combinatul Siderurgic Hunedoara, Combinatul Metalurgic Reșița, uzinele „23 August" București. În cele ce urmează sînt prezentate rezultatele acestor cercetări.

1. Aspecte ale coroziunii atmosferice în uzinele metalurgice

Condițiile atmosferice (umiditate și impurificare cu gaze industriale) duc la coroziuni puternice asupra unor construcții metalice industriale.

Dintre impuritățile prezente în atmosfera industriilor metalurgice concentrațiile de SO_2 și H_2S sînt factorii determinanți ai intensității coroziunii metalelor. De asemenea, prezența unei cantități însemnate de praf (cărbune și minereu) depusă pe suprafața fermelor metalice, cît și a produselor de coroziune (rugină), creează condiții optime de formare și păstrare un timp mai îndelungat a unei pelicule de umiditate, în care se dizolvă SO_2 și H_2S din atmosferă, procesul de coroziune fiind foarte mult intensificat. Concomitent cu aceasta, praful de cărbune de pe suprafața metalului constituie o depunere catodică intermitentă, care provoacă și accelerează coroziunea în pittinguri.

În sectorul furnalelor există o atmosferă destul de impurificată cu SO_2 degajat la deșarjarea zgurii în special, H_2S format la granularea zgurii și praf de cărbune și minereu, care provoacă o coroziune accentuată a construcțiilor metalice învecinate, mai ales dacă acestea nu sînt protejate în mod corespunzător (fig. 1 și 2). În urma determinărilor efectuate s-au obținut valori cuprinse între 0,02—0,2 mg/l SO_2 sau H_2S

Umiditatea ridicată și continuă, datorită degajării vaporilor de apă de la instalațiile de granulare a zgurii și în anumite cazuri a apei de răcire la furnal, ușurează uneori o coroziune puternică a grinzilor din construcția furnalelor și a instalațiilor auxiliare.

Problemele de coroziune atmosferică din uzinele cocso-chimice sînt mai complexe și se împletesc, în unele cazuri, cu cele de coroziune interioară ale agregatelor.

În general, atmosfera din uzinele cocso-chimice este definită ca o atmosferă asemănătoare celei din industriile chimice. Pe lîngă impurificarea mai puternică cu compuși sulfuroși și praf de cărbune, se adaugă unele degajări sau scăpări de vapori de acid sulfuric, NH_3, solvenți orga-

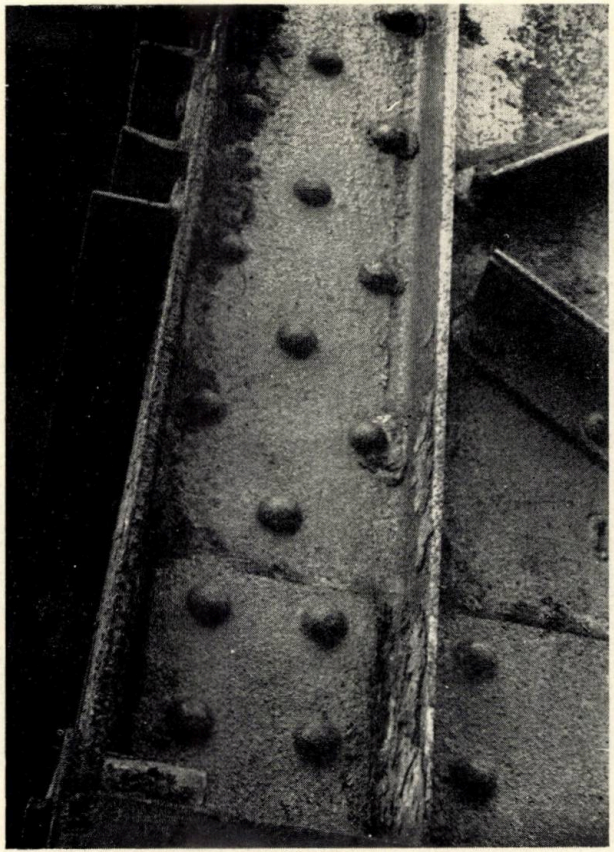


Fig. 1. — Aspectul unor grinzi din construcţia unor furnale vechi deasupra platformei de lucru.

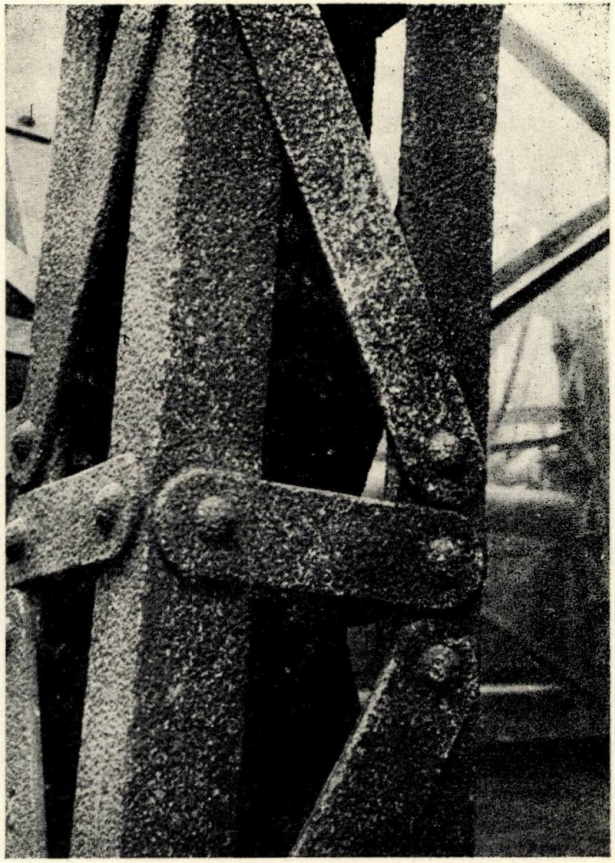


Fig. 2. — Stîlp de susţinere a unei macarale vechi ; coroziune sub formă de pitting.

Fig. 3. — Aspectul coroziunii la o fermă metalică din sectorul unei cocserii lîngă decantoarele de gudron.

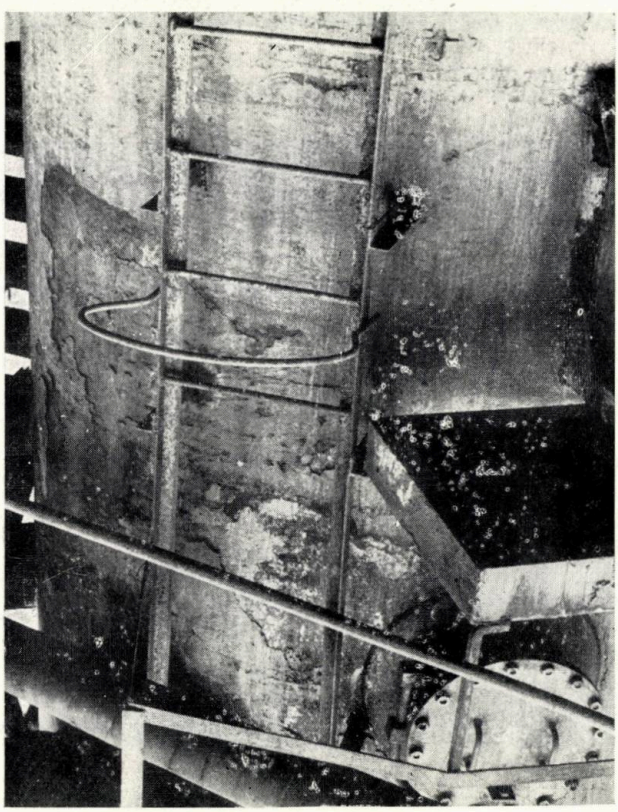


Fig. 4. — Coroziune puternică sub formă de plăci la o instalaţie de desulfurare a gazului de cocs.

Fig. 5. — Aspectele coroziunii unor conducte vechi de gaz de cocs (coroziunea este mai puternică la partea inferioară).

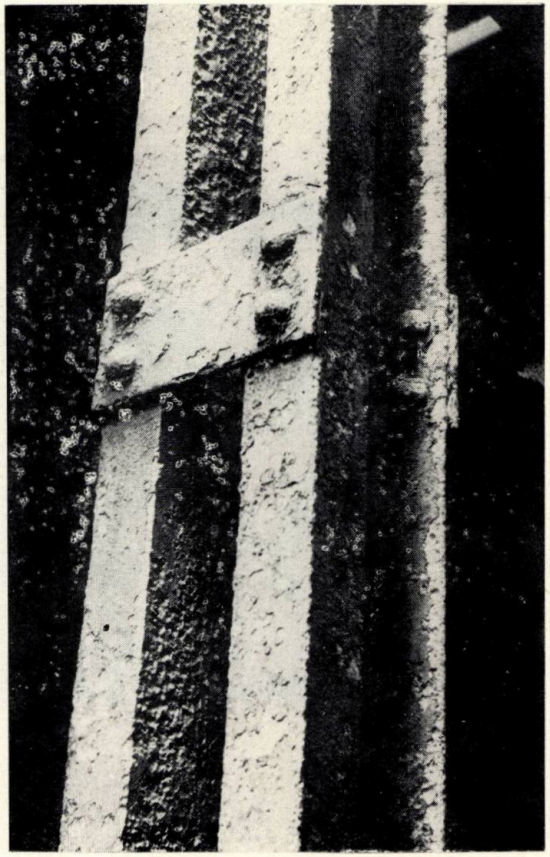


Fig. 6. — Coroziunea accentuată sub formă de pitting a stîlpilor de susținere de la buncărele de cărbuni de la o uzină cocso-chimică.

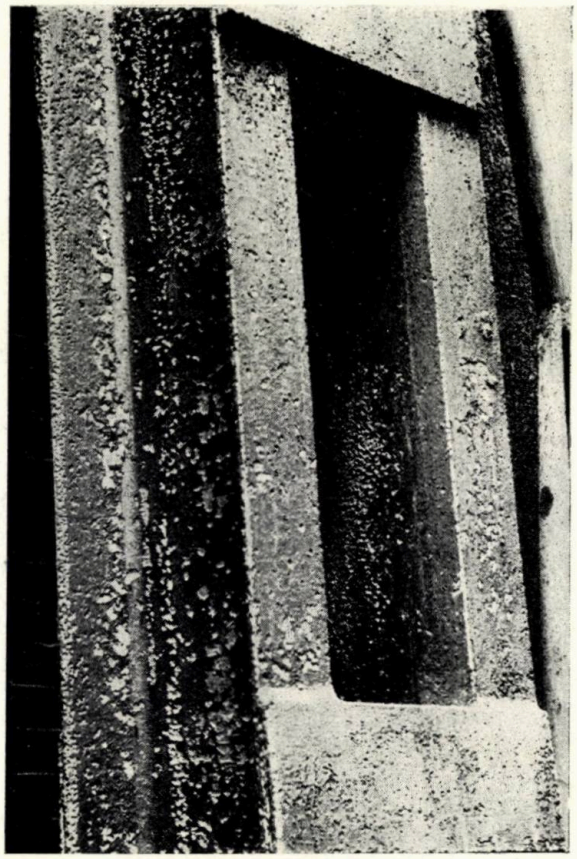


Fig. 7. — Coroziunea sub formă de pittinguri a unor forme metalice din construcția unei oțelării vechi.

nici şi alte diverse substanţe, precum şi vapori de apă. De aceea, în mod practic protecţia unor astfel de construcţii este o problemă dificilă necesitînd un studiu amănunţit al diferitelor cazuri particulare.

Coroziunea atmosferică este prezentă la aproape toate instalaţiile, ea acţionînd asupra majorităţii construcţiilor : grinzi, conducte, rezervoare, gazometre, instalaţii etc. (fig. 3, 4, 5, 6). În sectoarele de oţelărie, aglomerare etc. situate în apropierea furnalelor şi a uzinelor cocso-chimice, agresivitatea atmosferică este ceva mai slabă, dar totuşi destul de însemnată (fig. 7). Sectoarele industriale mai îndepărtate prezintă o situaţie ceva mai bună din punctul de vedere al agresivităţii atmosferei.

2. Staţii de încercare la coroziunea atmosferică

Pe baza lucrărilor preliminare efectuate în anul 1958, s-au început, în primăvara anului 1959, încercările experimentale pentru stabilirea vitezei de coroziune a diverselor aliaje feroase şi neferoase. Experienţele au fost efectuate în cadrul staţiilor pe care colectivul nostru le-a realizat în anii 1958 şi 1959 la uzinele „23 August" Bucureşti şi la Combinatul Siderurgic Hunedoara şi 1960 la Combinatul Metalurgic Reşiţa.

Pentru expunerea probelor s-au folosit standuri de fier vopsit. Pe fiecare stand s-au expus 21 de probe de tablă tăiată în pătrat cu latura de 150 mm.

Prinderea probelor s-a realizat cu ajutorul unor corzi de nylon trecute prin cele patru găuri (de 5 mm diametru) practicate în dreptul colţurilor plăcilor. Înclinarea probelor pe standuri a fost de 45° faţă de orizontală, iar direcţia de orientare a standurilor, cu faţa spre sud [8], [9], [10]. Din pricina umidităţii întreţinute de pămînt care se manifestă cu atît mai puternic cu cît probele sînt expuse mai în apropierea solului, distanţa dintre acestea şi plăcile expuse este un factor de care trebuie să se ţină seama [11]. Distanţa folosită a fost de circa 1 m şi în plus unele standuri au fost aşezate la o înălţime mai mare — pe acoperişul unei hale — pentru a se cunoaşte tocmai efectul apropierii de pămînt precum şi influenţa concentraţiei de gaze nocive industriale în aerul din preajma solului. Modul de amplasare a staţiilor de încercare la coroziune atmosferică de la Bucureşti, Hunedoara şi Reşiţa este arătat în figurile 8, 9, 10, 11.

3. Materialele folosite la încercări

În experimentările noastre s-au folosit materialele metalice a căror compoziţie chimică este dată în tabela 1.

Din observarea lui se constată că s-au ales în special oţeluri de construcţie cu conţinut mic de carbon, element a cărui prezenţă nu are o influenţă demnă de remarcat asupra rezistenţei la coroziunea atmosferică.

Manganul conţinut în oţeluri între limitele 0,19—0,97% nu are practic nici o influenţă [1] sau o influenţă foarte slabă [12]. Acest fapt este valabil în special cînd metalul nu conţine decît cantităţi mici, uzuale,

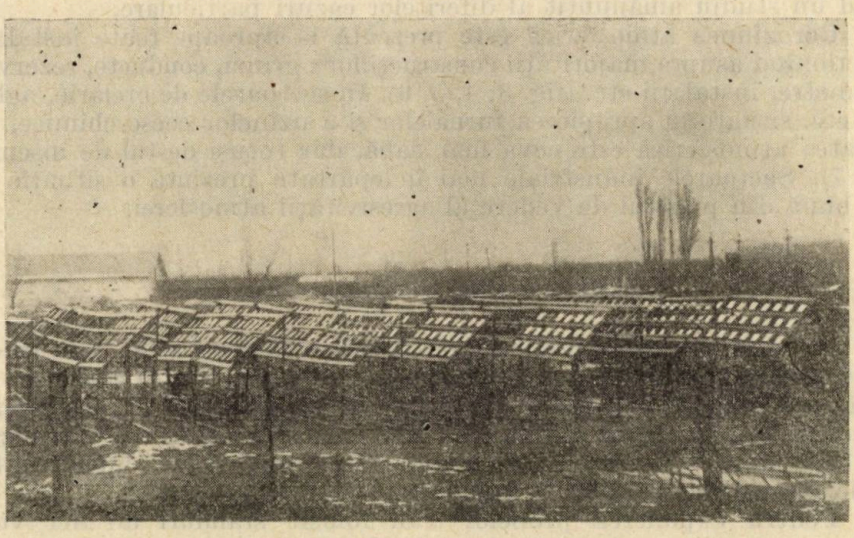


Fig. 8. — Staţie de încercări la coroziune atmosferică de la Uzinele „23 August" Bucureşti.

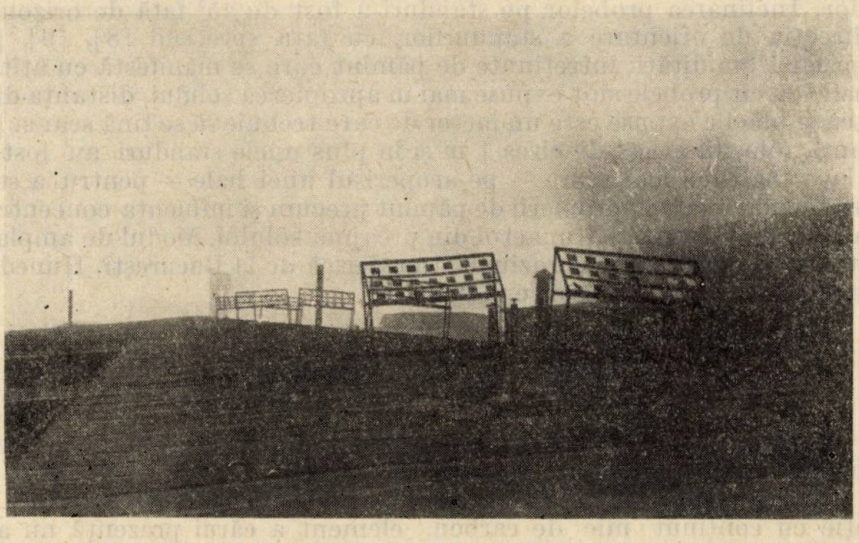


Fig. 9. — Staţie de încercări la coroziune atmosferică pe acoperişul unei hale de laminoare C.S.H.

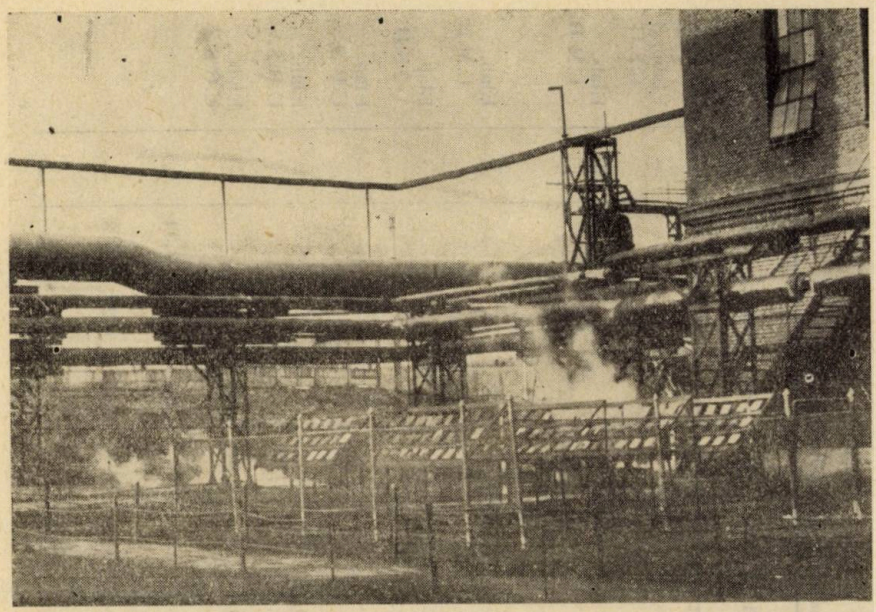


Fig. 10. — Staţie de încercări la coroziune atmosferică la uzina cocso-chimică C.S.H.

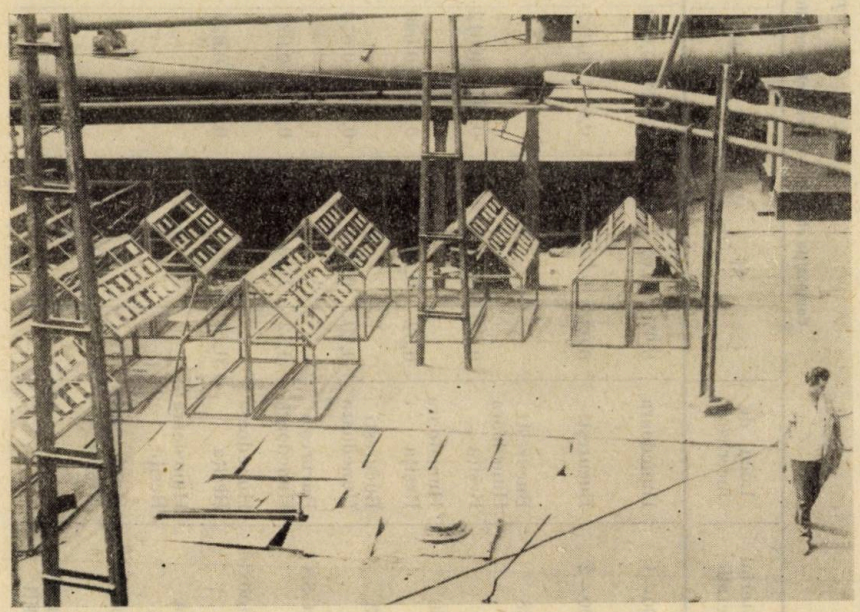


Fig. 11. — Staţie de încercări la coroziune atmosferică la cocseria Reşiţa.

Tabela 1

Compoziția chimică a materialelor metalice folosite la încercările de coroziune atmosferică

Material metalic	Locul de încercare	C	Si	Mn	S	P	Cr	Si	Cu	Mo	Zn	Mg	Fe	S—PB	Observ.
OL 00—1	Hunedoara	0,07	0,01	0,37	0,023	0,029	—	—	0,05	—	—	—	—	—	Elaborat C.S.H.
OL 00—2	București	0,03	0,01	0,19	0,03	0,022	—	—	0,34	—	—	—	—	—	Elab. C.M.R.
OL 38	București Hunedoara Reșița	0,14	0,01	0,37	0,022	0,012	—	—	0,45	—	—	—	—	—	Elab. C.M.R.
OL 50	Hunedoara Reșița	0,32	0,21	0,72	0,017	0,020	—	—	0,07	—	—	—	—	—	Elab. C.S.H.
CT—3	București Hunedoara	0,20	0,01	0,54	0,035	0,030	—	—	0,11	—	—	—	—	—	Elab. U.R.S.S.
30 HGSA	București Hunedoara	0,32	1,10	0,97	0,019	0,022	0,97	0,15	0,11	—	—	—	—	—	Elab. U.R.S.S.
Oțel inoxid.	Hunedoara Reșița	0,13	0,55	1,04	0,012	0,028	17,34	15,10	—	2,8	—	—	—	—	Elab. U.R.S.S.
Alamă	Hunedoara Reșița	—	—	—	—	—	—	—	60,1	—	36,23	1	3,34	0,1	
Aluminiu	Hunedoara Reșița	—	0,20	—	—	—	—	—	—	—	0,16	0,22	0,18	—	
Cupru electrolitic	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	

de oxizi și de sulfuri de mangan. Dacă manganul este însă asociat cu cantități neobișnuit de mari de sulf coroziunea va fi accentuată. Dacă este asociat cu 0,5% Cu reduce simțitor coroziunea atmosferică [12].

Fosforul nu are un rol important în rezistența la coroziune decît cînd este în prezența cuprului. Astfel adaosul de 0,25% Cu la oțelul Martin și la cel Bessemer îl face pe acesta din urmă mai rezistent la atmosfera industrială și la aceea marină, probabil datorită conținutului său ridicat de fosfor.

Sulful în cantități mici nu influențează rezistența la coroziune însă, în regiunile industriale unde aerul conține o cantitate mai mare de acizi, conținuturile mai mari de sulf înrăutățește simțitor coroziunea. Un adaos de 0,25% Cu în asemenea oțeluri anihilează efectul dăunător al sulfului păstrînd totodată acțiunea acestuia de îmbunătățirea suprafeței prelucrate.

Siliciul în cantități mici înrăutățește rezistența la coroziune. O experiență interesantă [13] în care s-a făcut expunerea atmosferică a fierului electrolitic conținînd de la 0,23 la 2,82% Si a arătat că rezistența la coroziune descrește cu mărirea procentului de Si. În atmosfere corosive siliciul poate avea o acțiune de îmbunătățire a rezistenței la coroziune cînd este prezent concomitent cu alte elemente ca P, Cr, Cu, Mo.

În compoziția chimică a oțelurilor folosite se remarcă o diferență în conținuturile de Si. În timp ce oțelurile OLOO, OL38, ST—3 și OL50 nu conțin mai mult de 0,01% respectiv 0,8% oțelul 30HGSA are 1,10% Si, adică intră tocmai în domeniul în care prezența Si micșorează rezistența la coroziune. După cum se va vedea acest oțel s-a corodat ceva mai mult decît celelalte deși el, conținînd și o mică cantitate de Cr în mod normal ar fi trebuit să aibă o rezistență la coroziune atmosferică ameliorată.

Cuprul este singurul element de aliere care conținut în procente foarte mici — subunitare — are un rol foarte important în ceea ce privește rezistența la coroziune atmosferică industrială (oțelurile romînești OL38 și OLOO—2 prezintă compoziția cea mai avantajoasă din acest punct de vedere, avînd un conținut de ~0,45% Cu). Efectul favorabil al prezenței cuprului este explicat, după unii autori, prin caracterul particular al produsului de coroziune (probabil în mare măsură sulfat) care se formează. O explicație mai completă a fost dată de N. D. Tomașov care arată că prin coroziunea oțelului, se dizolvă atît fierul cît și cuprul; dar cuprul fiind scos din soluție se depune pe suprafața metalică formînd mici catozi; teoria modernă pe care a elaborat-o Tomașov [14] arată că astfel de prezențe — de mici catozi puternici — pot duce la o pasivizare anodică și, ca urmare, oțelul se va coroda mai puțin. Este interesant de remarcat faptul că prezența cuprului, în oțeluri îmbunătățește proprietățile de rezistență la coroziune atmosferică ale acestuia chiar în condițiile acoperirilor cu pelicule de protecție.

În ceea ce privește conținutul în cupru al oțelurilor, se remarcă unele diferențe legate de proveniența lor. Se observă că oțelurile OLOO—2 și OL38 elaborate la Reșița au un conținut relativ mare de Cu (0,34—0,45%). Oțelurile OLOO — 1 și OL50 fabricate la Hunedoara conțin o cantitate foarte mică de Cu (0,05—0,07%), iar cele sovietice ST — 3 și 30HGSA un conținut intermediar între aceste două tipuri (0,11%Cu).

Rezultatele încercărilor efectuate de diverşi cercetători arată că în condiţiile coroziunii atmosferice, microstructura oţelurilor este un factor care nu influenţează prea mult asupra vitezii de distrugere [1] [15]. Efectul microstructurii se observă mai mult în condiţiile acţionării simultane a coroziunii şi solicitărilor mecanice [16].

Dintre fazele existente în microstructura oţelurilor, cementita joacă rolul de catod iar ferita, de anod. După cum a arătat N. D. Tomaşov printre altele şi în recenta sa lucrare [17], în condiţiile unei coroziuni care decurge cu depolarizare cu oxigen, cum este şi aceea atmosferică, raportul cantitativ dintre faze precum şi distribuirea lor reciprocă, nu influenţează asupra vitezei de coroziune; în aceste cazuri, importanţa hotărîtoare în accelerarea sau încetinirea coroziunii o are viteza de acces a oxigenului în spaţiile catodice.

Condiţiile de elaborare şi prelucrare (laminare, tratament termic etc.) pot duce la structuri eterogene, segregări, tensiuni interne, a căror influenţă asupra procesului de coroziune atmosferică interesează numai dacă oţelurile expuse cuprind tensiuni mecanice.

Notarea probelor s-a făcut prin poansonare şi prin indicarea locurilor lor pe standuri.

Probele au fost degresate în benzină, curăţate de arsură prin decapare în acizi, spălate şi apoi degresate în acetonă, spălate cu alcool, uscate, cîntărite şi puse pe standuri. O altă serie de probe au fost expuse cu arsura de la laminare, pentru a se observa modul de comportare a fiecărei pelicule de oxid în parte.

Probele de Al au fost decapate în soluţie 30% HNO_3, iar cele de alamă şi cupru în soluţie 5%H_2SO_4.

4. Rezultatele încercărilor

Pentru determinarea valorilor coroziunii atmosferice s-au extras la diferite intervale de timp probe de materiale metalice expuse în staţiile de încercări de la C. S. Hunedoara, Uz. „23 August" Bucureşti şi C. M. Reşiţa.

Îndepărtarea produşilor de coroziune de pe probele de oţel s-a efectuat mai întîi mecanic prin ciocănire, frecare cu perii de păr, apoi complet prin decapare în soluţie 10% H_2SO_4+1% petrosulfonat (ca inhibitor), la temperatura camerei 20—25°C, timp de 2—3 ore, pierderea în greutate datorită decapării fiind de aproximativ 3,65 g/m^2.

Decaparea probelor de aluminiu s-a făcut în soluţie 30% HNO_3, la 20—25°C, timp de 15 minute. Pierderea în greutate la decapare fiind de aproximativ 0,5 g/m^2. Probele de alamă şi de cupru au fost decapate în soluţie 5% H_2SO_4 la 20—25°C timp de 30÷60 min, pierderea în greutate ~3,2 g/m^2 oră.

După decapare, probele au fost spălate bine, uscate, degresate, uscate şi cîntărite.

Rezultatele obţinute la C. S. Hunedoara, C. M. Reşiţa şi Uz. „23 August" Bucureşti, sînt trecute în tabela 2. Valorile coroziunii atmosferice

Tabela 2

Valorile coroziunii atmosferice la C. Hunedoara şi „23 August" Bucureşti

Staţia de încercare	Material metalic	Pierderea în greut. totală g/m² zile			Pierderea în greutate g/m² zi	Pătrunderea coroziunii mm/an medie	Pătrunderea totală a coroziunii medie mm/timp încercare
Uzinele „23 August"	OLOO	47,306 g/m²	189	zile	0,251	0,011	0,006
	0,34% Cu	99,79	370	„	0,269	0,012	0,0127
	S T 3	53,492	189	„	0,285	0,013	0,0068
		106,33	370	„	0,287	0,0131	0,0135
	30 HGSA	56,757	189	„	0,3	0,014	0,0072
		108,77	370	„	0,0293	0,014	0,014
	OLOO	306,8	193	zile	1,598	0,073	0,039
	0,05% Cu	620,3	415	„	1,494	0,0694	0,079
C. S.		827,6	573	„	1,444	0,067	0,105
Hunedoara	OL 38	465,7	212	„	2,196	0,102	0,059
Oţelărie	0,45% Cu	552,4	382	„	1,44	0,066	0,07
		511,6	212	„	2,413	0,112	0,065
	30 HGSA	819,8	382	„	2,146	0,1	0,104
	OL OO	907,6	193	zile	4,7	0,218	0,15
	0,05% Cu	1 797,3	415	„	4,33	0,201	0,228
		2 445,1	573	„	4,26	0,198	0,311
C.S.	OL 38	1 179,4	212	„	5,56	0,258	0,15
Hunedoara	0,45% Cu	2 089,2	382	„	5,46	0,253	0,266
Cocserie	30 HGSA	1 148,3	212	„	5,4	0,251	0,146
		1 562,7	382	„	4,1	0,199	0,199
C.S.	aluminiu	3,77	212	zile	0,0177	0,00239	0,0013
Hunedoara Oţelărie		4,38	382	„	0,0133	0,00152	0,0016
C.S. Hunedoara cocserie	aluminiu	5,7	212	„	0,0269	0,00363	0,00211
		6,35	382	„	0,0166	0,00224	0,0023
	OL 38	1 134,2	246	zile	4,3	0,214	0,144
	0,45% Cu	1 566,6	430	„	3,64	0,169	0,199
C.M. Reşiţa	OL 50	1 046,8	246	„	4,2	0,197	0,133
cocserie		1 353,2	430	„	3,14	0,146	0,172
	alamă	147,2	246	„	0,52	0,025	—
		187,5	430	„	0,43	0,018	—
	cupru elec-	472,4	246	„	1,92	0,078	—
	trolitic	749,9	430	„	1,74	0,071	—

au fost exprimate în g/m² zi, sau mm/an. Se observă că, pentru București, valorile coroziunii variază între 0,25—0,3 g/m² zi (sau 0,011—0,014 mm/an) diferind foarte puțin cu natura oțelurilor încercate. Unele abateri observate se pot explica prin prezența cuprului în oțeluri, care are un efect de creștere a rezistenței la coroziune în atmosferă; Larrabee [18] arată însă că efectul cuprului se manifestă numai în prezența sulfului, în funcție de procentul în care acesta se află în oțeluri.

Se observă astfel că mărcile de oțeluri OL.OO—2 și ST.3 conțin 0,34 respectiv 0,11% Cu, la un conținut egal de 0,03%S, fapt care ar putea explica rezistența la coroziune ceva mai mare (0,25 față de 0,28 g/m²zi) a oțelului romînesc.

În același timp se observă că oțelul 30 HGSA cu un conținut de cupru (0,11%) același ca la oțelul CT3, se corodează ceva mai mult, probabil din pricina unei cantități ceva mai mari de Si (1,10%) conținut [1].

Valorile obținute pentru coroziunea la Hunedoara sînt mult mai mari decît pentru aceea de la București, fapt care se explică prin gradul mare de impurificare al atmosferei cu SO_2 și H_2S, precum și prin prezența în aer a unei cantități apreciabile de particule solide de minereu și cărbune. S-au constatat pierderi în jurul valorilor de 4,5—5,5 g/m²/zi, la probele expuse în stația de la cocserie și de 1,59—2,5 g/m² zi la acelea de la oțelărie. Coroziunea mai mare de la cocserie se explică prin impurificarea mai puternică a atmosferei din acest sector, cum și prin faptul că probele au fost expuse în apropierea pămîntului care întreține o umiditate aproape permanentă (spre deosebire de cele de la oțelărie instalate pe acoperișul halei).

Cunoscînd aceste valori, este interesant de făcut o comparație cu datele din literatură, pentru condiții apropiate de acelea ale noastre. Desigur că nu se poate găsi decît o corespondență aproximativă, deoarece atît materialele cît și condițiile de încercare, dar mai ales condițiile atmosferice, pot fi doar în mare considerate asemănătoare.

Astfel K. Deaves [19] indică o viteză de ruginire medie de 579 g/m² an sau 0,073 mm/an, valorile coroziunii pentru oțeluri nealiate fiind cuprinse în general în limitele 200—1300 g/m² an, datorită deosebirii ca impurificare și climă dintre diferitele atmosfere industriale.

Valorile coroziunii pentru probele de oțel expuse în stația de la uzina „Cocso-chimică"-C.S.H. și Cocseria C.M.R. sînt cu mult superioare celor de la „oțelărie" C.S.H., depășind valorile indicate în literatură pentru cazul atmosferelor industriale: 1 300—2 000 g/m² an față de 200—1 300 g/m² an așa cum s-a arătat mai înainte.

Diferența mare dintre valorile de coroziune a probelor de oțel expuse la cele două stații de la C. S. Hunedoara vine să confirme părerea, că atmosfera într-un mare combinat industrial variază ca agresivitate datorită impurificării locale diferite în gaze nocive (SO_2, H_2S etc.) în corpul solid (praf de cărbune, minereu etc.) și umiditate.

În figurile 12—17 sînt date aspectele probelor de oțel expuse la C.S.H. (cocserie și oțelărie) după înlăturarea produșilor de coroziune. Se observă clar diferența de agresivitate a atmosferei între cele două sectoare industriale și coroziunea accentuată sub formă de pittinguri a probelor de la cocserie în special OL38 (cu 0,45% Cu).

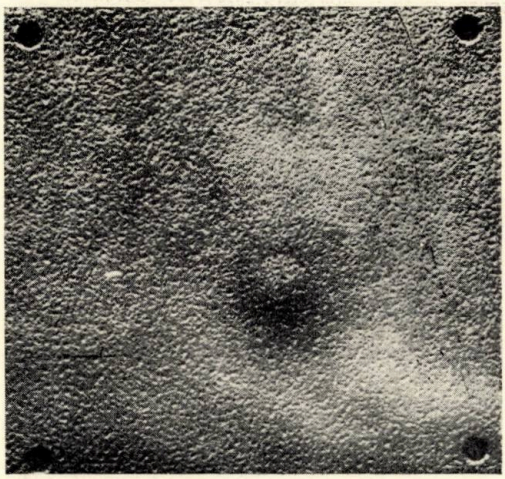


Fig. 12. — Aspectul probelor de OLOO—1 expuse la C.S.H., Uzina cocso-chimică după 573 zile ; × 1 : 2,5.

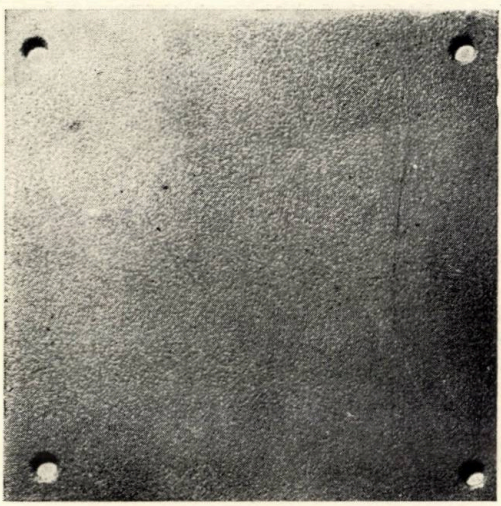


Fig. 13. — Aspectul probelor de OLOO—1 expuse la C.S.H. — oţelărie după 573 zile ; × 1 : 2,5.

Fig. 14. — Aspectul probelor de OL38 (0,45 %Cu) expuse la C.S.H., Uzina cocso-chimică după 382 zile ; × 1 : 2,5.

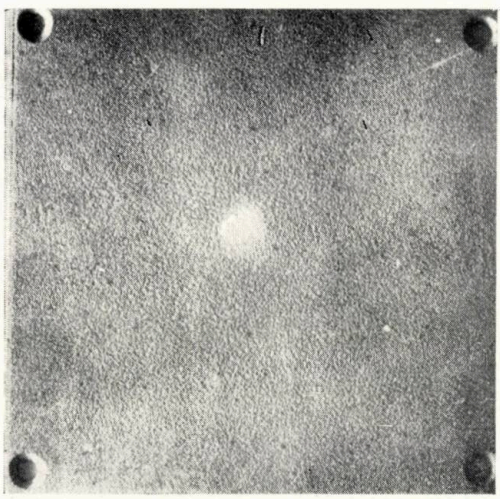


Fig. 15. — Aspectul probelor de OL38 (0,45 %Cu) expuse la C.S.H. — oţelărie după 382 zile ; × 1 : 2,5.

Fig. 16. — Aspectul probelor de 30 HGSA expuse la C.S.H. Uzina cocso-chimică după 382 zile ; × 1 : 2,5.

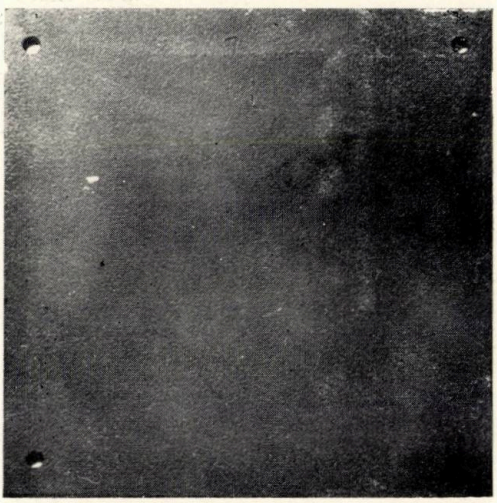


Fig. 17. — Aspectul probelor de 30 HGSA expuse la CSH — oțelărie după 382 zile ; × 1 : 2,5.

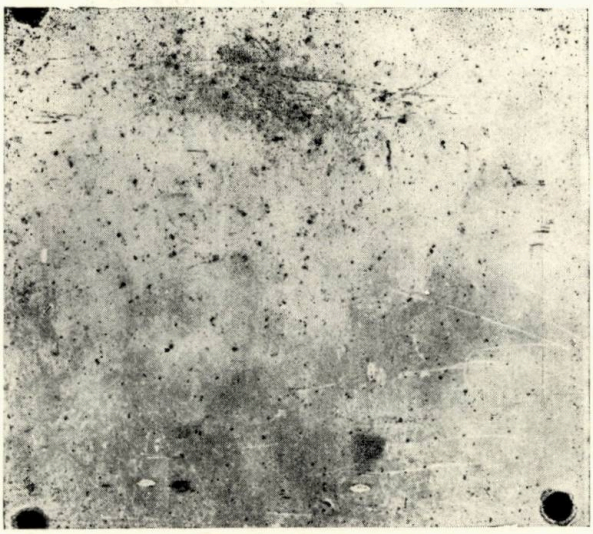


Fig. 18. — Aspectul probelor de aluminiu expuse la C.S.H. — Uzina cocso-chimică după 212 zile ; × 1 : 2.

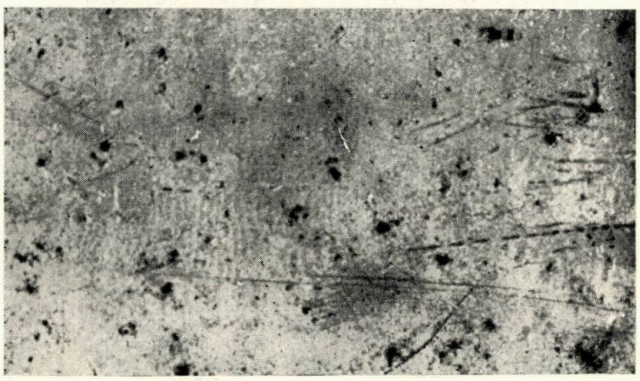


Fig. 19. — Pittinguri pe probe de aluminiu expuse la C.S.H. — Uzina cocso-chimică după 212 zile ; × 1 : 1.

În ceea ce privește metalele neferoase folosite în încercările la coroziune atmosferică sînt interesante rezultatele obținute la C. S. Hunedoara pentru aluminiu, de calitate comercială, a cărui compoziție chimică este dată în tabela 1.

Valorile coroziunii atmosferice pentru aluminiu sînt de aproape 1000 de ori mai mici decît cele obținute pentru probele de oțel. Se observă, de asemenea, valori ceva mai mari pentru coroziunea aluminiului, la uzina cocso-chimică față de cele de la oțelărie : —6,35 g/m² 382 zile față de 4,38 g/m² 382 zile.

Trebuie însă de relevat un aspect foarte interesant al coroziunii aluminiului, în special pentru probele folosite la stația de încercări de la uzina cocso-chimică.

La aceste probe s-a produs în special pe fața inferioară (cea orientată spre sol) o coroziune sub formă de pittinguri sau înțepături de un diametru variind între 0,2—1 mm și adîncime 100—250 microni (fig. 18 și 19).

O coroziune asemănătoare, mai redusă însă, s-a produs și la probele de Al expuse la C.M.R.

Probele de la oțelăria C.S.H. nu au prezentat pittinguri, coroziunea avînd un caracter uniform.

Un astfel de aspect al coroziunii aluminiului este indicat în literatura de specialitate [12] ca fiind caracteristic aliajelor de Al în atmosfere care conțin gaze activatoare ale coroziunii precum și săruri. Așa cum indică Tomașov [17] aluminiul suferă o atenuare a rezistenței sale în atmosferele impurificate cu cloruri, substanțe cu caracter alcalin și cu praf catodo-activ (praf de cărbune). De asemenea, este posibil ca în astfel de condiții impuritățile din aluminiu ca Fe, Cu, Zn, Mg să influențeze simțitor mersul coroziunii.

Faptul că aluminiului și aliajelor sale îi este caracteristică în cazul unor astfel de atmosfere industriale, o coroziune sub formă de pittinguri, determină în prezent pe cercetătorii preocupați de probleme de acest gen să folosească drept criterii de apreciere a coroziunii aluminiului pierderea proprietăților mecanice și adîncimea de pitting.

Coroziunea probelor de aluminiu în încercările de la C.S.H. și C.M.R. pune de asemenea, problema efectuării unei protecții corespunzătoare atît a pieselor sau construcțiilor din acest metal cît și a unor acoperiri cu Al pulverizat, posibile în viitor pentru instalațiile importante din regiunile local cele mai impurificate în compuși sulfuroși (desulfurarea gazului de cocs, granularea zgurii etc.) și care sînt indicate frecvent în literatură de specialitate pentru astfel de atmosfere industriale.

În ceea ce privește coroziunea cuprului electrolitic și a alamei în atmosfere de la cocserie—C.M.R. este interesant faptul că valorile mai mari ale coroziunii sînt pentru cupru și nu pentru alamă așa cum sînt indicate în literatura de specialitate [12] pentru atmosfere industriale și mai ales în cazul, cum este la noi, al unei alame cu conținut mai scăzut de Cu.

Explicația acestui fapt interesant de comportare la coroziunea cuprului și alamei în atmosfera uzinelor cocso-chimice poate fi dată numai de particularitățile acestei atmosfere, al conținutului său ridicat în NH_3, sulfo-săruri de amoniu și SCN^- etc.

Valorile mari ale coroziunii atmosferice pentru cupru şi alamă în atmosfera uzinelor cocso-chimice ridică probleme serioase pentru protecţia aparaturii, instalaţiilor electrice şi de măsură care sînt construite din aceste materiale metalice.

Pentru atmosfere industriale normele (oţelăria C.S.H., „23 August" Bucureşti) valorilor coroziunii cuprului şi alamei nu au prezentat interes deosebit ele fiind mult mai reduse.

Dacă se urmăreşte evoluţia valorilor coroziunii atmosferice în timp, se observă atît la oţeluri cît şi la aluminiu şi celelalte metale neferoase, o frînare a procesului de coroziune, mai evidentă pentru aluminiu. Caracterul diferit al coroziunii atmosferice în timp, pentru diverse metale şi aliaje, se datoreşte în mare măsură, aşa cum arată Tomaşov [17], proprietăţilor protectoare ale produşilor de coroziune care se formează pe suprafaţa acestora.

În cazul aluminiului, datorită proprietăţilor protectoare a peliculei de oxid formată, curba coroziunii în funcţie de timp are un caracter logaritmic atenuat. În cazul fierului numai la o anumită grosime a stratului de produşi de coroziune se observă o frînare a procesului de coroziune.

Acest lucru este evident, comparînd rezultatele obţinute la „23 August" Bucureşti cu cele de la C. S. Hunedoara.

Valorile exprimate în g/m² zi arată o creştere uşoară în timp a coroziunii la Uz. „23 August" (ex. pentru OLOO — 2 — de la 0,251 la 0,269 g/m² zi), pe cînd la C. S. Hunedoara şi C. M. Reşiţa ca regulă generală se constată o scădere lentă a vitezii de coroziune (ex. pentru OLOO — 1 cocserie C.S.H. de la 4,77g/m² zi la 4,26 gr/m²zi).

Totuşi avînd în vedere încercările de lungă durată efectuate în străinătate se poate presupune că pentru cazul Uz. „23 August" Bucureşti viteza coroziunii atmosferice va scădea în timp foarte mult. După Tödt [2] viteza coroziunii atmosferice în condiţii naturale sau rurale pentru unele oţeluri după 10 ani de expunere a scăzut la 1/6 din cea iniţială.

Pentru cazul condiţiilor de expunere în atmosfera industrială deşi se observă o uşoară scădere, viteza de coroziune în general este considerată constantă.

În ceea ce priveşte influenţa adaosurilor de Cu din oţeluri asupra rezistenţei la coroziune atmosferică rezultatele de pînă acum pun în evidenţă următoarele :

Valorile coroziunii atmosferice pentru oţelurile cu conţinut mai ridicat de cupru OLOO—2 cu 0,34% Cu şi OL38 cu 0,45% sînt cele mai scăzute atît la Uz. „23 August" Bucureşti, cît şi la staţia de la „Oţelărie" C. S. Hunedoara.

Aceste rezultate concordă, în general, cu datele din literatură, privind comportarea la coroziunea atmosferică a oţelurilor cu adaosuri de 0,2—0,5%Cu.

Dacă valorile coroziunii atmosferice a oţelurilor cu cupru folosite în încercările de la Uz. „23 August" Bucureşti, şi staţia „Oţelărie C. S. Hunedoara sînt în concordanţă cu datele din literatură, în schimb cele obţinute pentru OL38 cu 0,45% în staţiile de la cocserie — C.M.R. şi mai ales de la

uzina cocso-chimică C. S. Hunedoara constituie o surpriză, ele sînt mai mari decît valorile coroziunii atmosferice a oțelului fără adaos de cupru.

În general, așa cum s-a arătat anterior în literatură de specialitate se indică că oțelurile cu cupru au o rezistență mai mare la coroziunea atmosferică decît cele fără cupru.

Cert este însă și faptul că determinări ale coroziunii atmosferice în uzinele cocso-chimice nu au fost publicate pînă în prezent, probabil considerîndu-se că atmosfera din aceste uzine este de genul celei industriale și deci efectul adaosului de cupru în oțeluri va fi același.

Coroziunea mai puternică a oțelului cu adaos de Cu (OL38 cu 0,45% Cu) față de cea a oțelului cu conținut foarte mic (OLOO—1 cu 0,05% Cu sau OL50) ar putea fi explicată în modul următor.

În condițiile uzinei cocso-chimice, atmosfera în vecinătatea multor agregate (decantoare de gudron, concentratoare de soluții amoniacale, sulfat de amoniu etc.) este impurificată în afară de SO_2, H_2S și cu NH_3, săruri de amoniu, compuși cu CN^- care în prezența O_2 din atmosferă sau a altor oxidanți corodează puternic cuprul cu formare de ioni complecși $(Cu(CN)_4)^{++}$, $/Cu(NH_3)_4/^{++}$.

Ca atare, în cazul oțelurilor cu cupru, în lumina procesului de coroziune a acestora, explicat anterior după Tomașov, este posibilă practic o înrăutățire a proprietăților lor de rezistență la coroziune atmosferică în uzinele cocso-chimice.

Într-o lucrare recentă [20], se arată că în atmosferele intens agresive (atmosfera secției de decapare) oțelurile cu conținut de cupru nu au o rezistență la coroziune, deoarece prezența activatorilor agresivi în mediul de coroziune împiedică pasivizarea porțiunilor anodice, iar separarea prin contact a cuprului nu poate decît să ușureze depolarizarea catodică în procesul de coroziune produs de O_2 și de impurificările cu compuși sulfuroși [21].

De asemenea, cercetările lui Vedenkin [22] arată că în condițiile atmosferelor agresive puternic impurificate cu SO_2 cum sînt cele din tunelurile și depourile C.F.R., efectul adaosurilor de Cu în oțeluri este mult mai redus chiar la concentrații mai mari decît cele folosite în cazul atmosferelor obișnuite.

Aspectul nou foarte interesant, al rezistenței la coroziunea atmosferică a oțelurilor cu cupru, ridică problema dacă aceste oțeluri sînt indicate a fi folosite în construcțiile metalice ale uzinelor cocso-chimice și pune sub semnul întrebării cele cîteva indicații date în literatura de specialitate [23].

Oțelul 30HGSA prezintă valori ridicate ale coroziunii atmosferice în comparație cu cele ale probelor de OLOO și OL38, exceptînd cazul încercărilor de la uzina cocso-chimică C. S. Hunedoara. Coroziunea ceva mai accentuată a acestui oțel se datorește probabil conținutului mai ridicat de Si (1,10%) care se știe că în mediile neutre înrăutățește proprietățile de rezistența și protecție ale peliculei de oxizi [1].

Primită la redacție la data de 2 februarie 1962

НЕКОТОРЫЕ СТОРОНЫ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ В МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ЦЕНТРАХ РНР

РЕЗЮМЕ

В статье изложены проведенные на протяжении трех лет опыты и результаты, полученные при определении значений атмосферной коррозии для различных марок стали и цветных сплавов, в условиях, существующих на территории некоторых металлургических заводов РНР.

Авторы представляют данные и наблюдения относительно загрязненности атмосферы и характера атмосферной коррозии в различных промышленных секторах.

Проведенные опыты дали возможность обнаружить новую сторону поведения углеродистых сталей с медью (0,45%) при атмосферной коррозии. В то время как в обычной промышленной атмосфере сталь, содержащая медь, обладает повышенной коррозийной стойкостью, по сравнению со сталью, не легированной медью, в атмосфере коксохимических заводов на некоторых участках, сильно загрязненных SO_2, H_2S и NH_3 и аммонийными солями, и т.д., антикоррозийность этой стали (с 0,45% Cu) ниже, чем стали, не легированной медью.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Внешний вид балки, расположенной над рабочей площадкой в сооружении старой доменной печи.

Рис. 2. — Подпорная балка старого мостового крана, точечная коррозия (в виде питтинга).

Рис. 3. — Вид коррозий у металлической фермы, расположенной на участке коксовального завода вблизи отстойников для гудрона.

Рис. 4. — Сильная коррозия в виде пятен у установки для обессеривания коксовального газа.

Рис. 5. — Вид коррозий старых трубопроводов для коксовального газа (коррозия более сильная в нижней части).

Рис. 6. — Заметная точечная коррозия (питтинг) у подпорных балок угольных бункеров на коксохимическом заводе.

Рис. 7. — Точечная коррозия (питтинг) металлических ферм из сооружений старого сталеплавильного цеха.

Рис. 8. — Станция для испытаний на атмосферную коррозию на заводе им. 23 Августа в г. Бухаресте.

Рис. 9. — Станция для испытаний на атмосферную коррозию, расположенная на крыше прокатного цеха на Комбинате черной металлургии в г. Хунедоаре (КЧМХ).

Рис. 10. — Станция для испытаний на атмосферную коррозию на коксохимическом заводе КЧМХ.

Рис. 11. — Станция для испытаний на атмосферную коррозию на коксовальном заводе в г. Решице.

Рис. 12. — Внешний вид образцов из OLOO—1, выставленных на коксохимическом заводе КЧМХ после 573 дней; × 1: 2,5.

Рис. 13. — Внешний вид образцов из OLOO-1, выставленных в сталеплавильном цехе КЧМХ после 573 дней; × 1: 2,5.

Рис. 14. — Внешний вид образцов из OL 38 (с 0,45 % Cu), выставленных на коксохимическом заводе КЧМХ после 382 дней; × 1: 2,5.

Рис. 15. — Внешний вид образцов из OL 38 (с 0,45 % Cu), выставленных в сталеплавильном цехе КЧМХ после 382 дней; × 1 : 2,5.

Рис. 16. — Внешний вид образцов из 30 HGSA, выставленных в сталеплавильном цехе КЧМХ после 382 дней; × 1 : 2,5.

Рис. 17. — Внешний вид образцов из 30 HGSA, выставленных в сталеплавильном цехе КЧМХ после 382 дней; × 1 : 2,5.

Рис. 18. — Внешний вид образцов из алюминия, выставленных на коксохимическом заводе КЧМХ после 212 дней; × 1 : 2.

Рис. 19. — Точечная коррозия (питтинг) на алюминии, выставленном на коксохимическом заводе КЧМХ после 212 дней; × 1 : 1.

QUELQUES ASPECTS DE LA CORROSION ATMOSPHÉRIQUE DANS DES CENTRES MÉTALLURGIQUES ROUMAINS

RÉSUMÉ

Les auteurs présentent leurs essais ainsi que les résultats de ceux-ci. Ces essais, d'une durée de trois ans, devaient déterminer les valeurs de la corrosion atmosphérique dans l'enceinte de combinats sidérurgiques et métallurgiques roumains et concernaient aussi différentes marques d'aciers et d'alliages non ferreux.

Les auteurs fournissent des données et des observations au sujet de l'impurification de l'atmosphère et du caractère de la corrosion atmosphérique dans différents secteurs industriels.

Les études effectuées ont mis en évidence un nouvel aspect du comportement à la corrosion atmosphérique des aciers au carbone renfermant du cuivre (0,45%). Si dans les atmosphères industrielles ordinaires les aciers contenant du cuivre sont plus résistants à la corrosion que les aciers au carbone non alliés dans l'atmosphère des secteurs chimiques des cokeries, fortement polluée par l'anhydride sulfureux, l'hydrogène sulfuré, l'ammoniac, sels d'ammonium, etc., la résistance de ces aciers au cuivre (0,45% de Cu) est moindre en comparaison de celle des aciers sans cuivre.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Aspect de poutres provenant de hauts fourneaux anciens, situées au-dessus de la plate-forme de travail.

Fig. 2. — Poteau de soutien d'une vieille grue ; corrosion en forme de «pitting».

Fig. 3. — Aspect de la corrosion d'une ferme métallique du secteur d'une cokerie située à côté des décanteurs de goudron.

Fig. 4. — Puissante corrosion en forme de plages dans une installation de désulfuration du gaz de houille.

Fig. 5. — Aspects de la corrosion de vieux conduits de gaz de houille (la corrosion est plus forte à la partie inférieure).

Fig. 6. — Corrosion accentuée en forme de « pitting » des poteaux de soutien des réceptacles de charbon d'une cokerie.

Fig. 7. — Corrosion en forme de « pitting » de fermes métalliques provenant d'une aciérie ancienne.

Fig. 8. — Station d'essais de résistance à la corrosion atmosphérique, des Usines «23 Août» de Bucarest.

Fig. 9. — Station d'essais de résistance à la corrosion atmosphérique, sur le toit d'une halle de laminoirs. C.S.H.

Fig. 10. — Station d'essais de résistance à la corrosion atmosphérique, d'une cokerie. C.S.H.

Fig. 11. — Station d'essais de résistance à la corrosion atmosphérique, de la cokerie de Reșița.

Fig. 12. — Aspect d'échantillons d'acier OLOO—1 exposés à C.S.H., dans la cokerie-usine de produits chimiques après 573 jours (× 1 : 2,5).

Fig. 13. — Aspect d'échantillons d'acier OLOO—1 exposés à C.S.H. — aciérie, après 573 jours (×1 :2,5).

Fig. 14. — Aspect d'échantillons d'acier OL 38 (0,45% de cuivre) exposés à C.S.H. dans la cokerie-usine de produits chimiques, après 382 jours (×1 : 2,5).

Fig. 15. — Aspect d'échantillons d'acier OL 38 (0,45% de cuivre) exposés à C.S.H., dans l'aciérie, après 382 jours (×1 : 2,5).

Fig. 16. — Aspect d'échantillons d'acier 30 HGSA exposés à C.S.H., dans la cokerie -usine de produits chimiques, après 382 jours (×1 :2,5).

Fig. 17. — Aspect d'échantillons d'acier 30 HGSA exposés à C.S.H. — aciérie, après 382 jours (×1 :2,5).

Fig. 18. — Aspect d'échantillons d'aluminium exposés à C.S.H. — cokerie-usine de produits chimiques, après 212 jours (× 1 : 2).

Fig. 19. — «Pittings» sur des échantillons d'aluminium exposés à C.S.H. — cokerie-usine de produits chimiques, après 212 jours (×1 :1).

BIBLIOGRAFIE

1. FR. SPELLER, *Corrosion Causes and prevention*, Mc. Graw-Hill B.C. New York, 1951.
2. FR. TÖDT, *Korrosion u. Korrosionsschutz*, Berlin, 1955, p. 6.
3. U. R. EVANS, *The mechanism of the so-called „Dry-Corrosion" of metals*. Trans. Faraday Soc. 1923 (cit. după Speller).
4. Н. Д. ТОМАШОВ, *Теория атмосферной коррозии металлов*. Успех. химии, XIX, 6 (1950).
5. С. Е. ТУКАЧИНСКИЙ, *Влияние абсорбции водяных паров на коррозии металлов в атмосфере*. Автореф. Ленинград, 1950.
6. Л. Л. РОЗЕНФЕЛЬД, Фр. И. ПАВЛУЦКАЯ, Исследования по коррозии металлов, *4* (1955).
7. FR. TÖDT, Ibidem [2], p. 677.
8. E. UHLIG, *Corrosion Handbook*, New York, 1043, 1948.
9. R. M. BURNS, W. W. BRADLEY, *Protective coatings for metals*, New York, 1955.
10. H. BAUDOT, *Métaux*. Corrosion, *269*, 1948.
11. H. R. COPSON, Corrosion, **15**, 10, 46 (1959).
12. I. L. ROZENFELD, Atmosfernaia Korrozia metallov Izd-vo A. N. S.S.S.R., Moscova, 1960.
13. I. C. HUDSON, Journal of Iron and Steel Institute, *148*, 184 (1943).
14. N. D. TOMAȘOV, Corrosion, **14**, mai, 1948.
15. N. D. TOMAȘOV, *Teoria coroziunii metalelor și căile de mărire a rezistenței la coroziune a aliajelor* din Korrozia i zascita metallov, Moscova, 1960.
16. A. V. RIABCENCO, E. L. KAZIMIROVSKAIA, *Influența tratamentului termic asupra rezistenței la oboseală a oțelului în condițiile coroziunii atmosferice*, din Cîteva probleme despre rezistența la oboseală a oțelului, Moscova, 1960.
17. Н. Д. ТОМАШОВ, *Теория коррозии и защиты металлов*. АН СССР, Москва 1959.
18. C. P. LARRABEE, Corrosion, *10* (1959).
19. K. TRAPP, K. DAEVES, Stahl und Eisen, **58**, *9*, 245—248.
20. A. I. SOCOLICOF, *Coroziunea oțelului în atmosfera uzinelor metalurgice*. Jurnal prikladnoi himii, 11 (1957).
21. И. Л. РОЗЕНФЕЛЬД, Доклады Академии Наук СССР, 1706—1708, **III**, *1*, 136 (1956).
22. С. Г. ВЕДЕНКИН, Тр. Всесоюзного исследовательского-железнодорожного института, **57**, 38 (1952); *Коррозия металлов*, Оборонгиз, 53, 1955.
23. C. P. LARRABEE, W. L. MATHAY, *Controlling Corrosion in Coal-Chemical Plants*. Corrosion, *4*, 183 (1958).

PURIFICAREA ÎNAINTATĂ A STIBIULUI TEHNIC *)

DE

C. CLEPER

Purificarea avansată a stibiului este o problemă care s-a pus cu acuitate destul de recent, o dată cu lărgirea numărului de componenți semiconductori cunoscuți, precum și în urma creșterii importanței acestora, datorită unor proprietăți care îi fac utilizabili în practică.

Stibiul obținut ca subprodus al metalurgiei plumbului are o puritate maximă de 99,64% Sb, conținutul său de impurități făcîndu-l însă impropriu pentru obținerea de compuși cu proprietăți semiconductoare.

În acest domeniu stibiul se folosește atît pentru alierea controlată a germaniului și siliciului cît și drept component principal al unor compuși semiconductori ca de exemplu : InSb, GaSb, AlSb etc.

În scopul obținerii unui produs corespunzător s-au încercat și s-au pus la punct numeroase metode, pe cale fizică sau chimică.

Purificarea pe cale fizică se poate face prin distilare fracționată în vid repetată și prin topire zonară repetată.

Ca inconvenient al procedeelor mai sus-amintite, se remarcă următoarele : distilarea fracționară, chiar repetată, nu reușește să îndepărteze bismutul, metal care însoțește stibiul aproape fără excepție și a cărui tensiune de vapori este foarte apropiată de a acestuia ; topirea zonară nu poate separa arsenul, care de asemenea este o impuritate de nelipsit și care are un coeficient de distribuție foarte puțin diferit de cel al stibiului, datorită proprietăților lor asemănătoare.

---

*) Lucrarea de față a fost comunicată la consfătuirea : „Semiconductorii și aplicațiile lor" care a avut loc între 11 și 13 decembrie 1961, în București.

Prin aplicarea succesivă a celor două procedee, începînd cu distilarea fracționată repetată și continuînd cu topirea zonară repetată, se obține un metal spectral pur.

Topirea zonară nu este eficientă decît în cazurile unor metale cu un conținut de peste 99% stibiu.

Purificarea prin metode chimice poate uneori înlocui, dar de cele mai multe ori precede procedeele fizice de rafinare.

Obținerea prin metode chimice a stibiului de o puritate avansată, se face în general, ca și în cazul germaniului, prin clorurarea metalului și distilarea clorurii de stibiu obținute [1], [2], [3] urmată eventual de o cristalizare fracționată a metalului în stare topită, după reducere, sau chiar de o cristalizare fracționată a primului distilat de clorură de stibiu.

Recent s-a publicat lucrarea a doi cercetători japonezi [4] care recomandă obținerea stibiului de înaltă puritate, prin oxidarea lui cu aer la temperaturi la care oxizii săi se volatilizează și condensează în anumite condiții sub formă de cristale mari, pure, separîndu-se astfel de impuritățile mai greu volatile și cu puncte de condensare diferite.

Este cunoscută și purificarea stibiului pe cale electrochimică. Metalul se depune fie din soluție de clorură, fie din soluție de sulfosare sau de sulfură, eventual purificate în prealabil, cu electrozi insolubili și introducînd uneori o diafragmă.

Lucrarea de față a urmărit, obținerea în fază de laborator a unui stibiu cu o puritate avansată, prin metode chimice și a fost luată în studiu în urma aplicării compusului semiconductor InSb în industria electrotehnică, pe baza lucrărilor efectuate la Centrul de cercetări metalurgice al Academiei R.P.R. [5] cînd s-a făcut imperios simțită necesitatea unei cantități mai mari de stibiu de o înaltă puritate.

Ținînd seama că, din punct de vedere economic, procedeele chimice de purificare, menționate mai sus, au serioase dezavantaje datorită faptului că necesită o aparatură confecționată din materiale scumpe, rezistente la acțiunea clorului, precum și dezavantaje legate de transportul și manipularea clorului, nu s-au făcut încercări de purificare a stibiului în direcția distilării sau condensării fracționate ci s-a urmărit aplicarea unui procedeu mai simplu și mai economic.

Încercările efectuate au stabilit posibilități de purificare prin următoarele două procedee :

a) S-a separat stibiul sub forma unui compus greu solubil, excluzîndu-se pe cît posibil coprecipitarea sau includerea sărurilor metalelor constituind impuritățile ;

b) S-au legat ionii străini stibiului, extrăgîndu-l pe acesta din urmă.

Compoziția stibiului tehnic luat în lucru a fost determinată prin analiză spectrografică semicantitativă și prin analiză cantitativă pe cale chimică.

În prima serie de încercări, stibiul a fost dizolvat în acid sulfuric concentrat, pentru îndepărtarea plumbului ca sulfat, după care soluția a fost alcalinizată cu hidroxid de sodiu, în vederea separării ferului, iar din

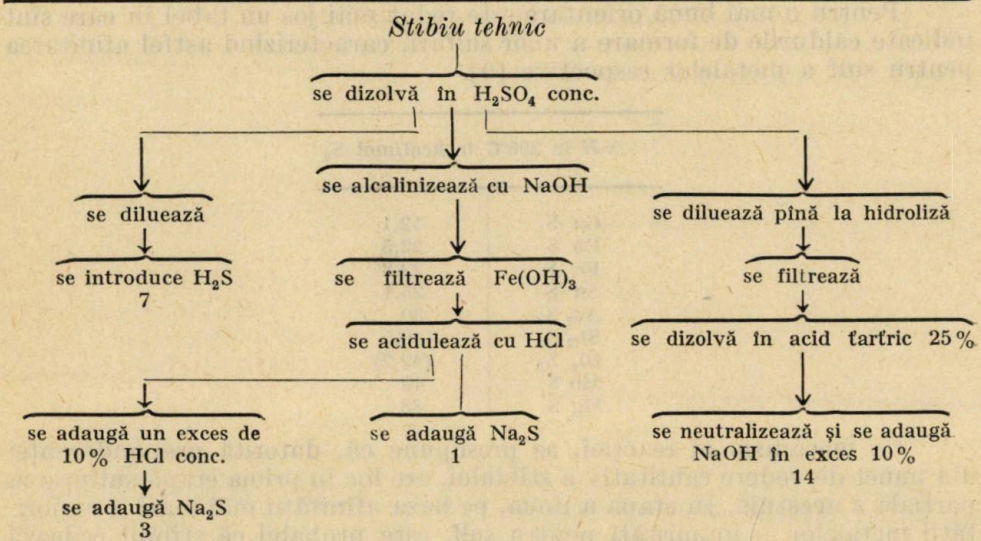
lichidul decantat sau filtrat, s-a extras stibiul sub forma de combinații greu solubile : sulfură, sare bazică, oxid.

Compoziția stibiului determinată prin :

Analiză spectrală semicantitativă %	analiză chimică %
Pb ~ 0,1	Pb = 0,17
Bi ~ 0,01	As = 0,10
Al ~ 0,01	Bi = 0,06
Mg ~ 0,01	Al = 0,01
Mn ~ 0,01	Mg = 0,01
Si ~ 0,01	Mn = 0,01
Cu ~ 0,01	
Fe prezent	

În tabela 1 este redat schematic procedeul aplicat.

Tabela 1



În cazul precipitării stibiului sub formă de sulfură, s-a variat pH-ul soluției pentru a se studia influența acidității asupra coprecipitării sau antrenării elementelor străine, în special a arsenului.

Sărurile de stibiu obținute după cum s-a arătat mai sus, au fost uscate în etuvă, calcinate, iar oxidul obținut a fost redus la metal prin topire cu cianură alcalină. În probele astfel rezultate a fost determinat ordinul de mărime al impurităților incluse, prin analiză spectrografică semicantitativă *). Rezultatele acestor analize sînt date în tabela 3.

*) Analizele spectrografice semicantitative au fost efectuate de tov. fiz. Venera Triță.

În a doua serie de încercări, scopul urmărit a fost sulfurarea tuturor impurităților stibiului, fără a forma însă și sulfura acestuia din urmă. Pentru aceasta s-au studiat proprietățile chimice ale metalelor care sînt conținute de către stibiu în proporție diferită și s-au constatat următoarele: cuprul, magneziul, aluminiul, siliciul, arsenul, bismutul, manganul, fierul și plumbul, au proprietatea comună de a forma sulfuri direct din elemente în anumite condiții [6], prin topire cu sulf solid sau în stare de vapori. Dintre metalele de mai sus, bismutul formează sulfura direct din elemente, prin topire cu sulf numai în absența aerului, iar plumbul, după unii autori, formează sulfura prin arderea sa în vapori de sulf, iar după alții, prin tratarea plumbului cu bioxid de sulf.

Este știut că și stibiul, la temperatura sa de topire reacționează cu sulful, trecînd în sulfură, dar datorită afinității mai mari pentru sulf pe care o au majoritatea metalelor prezente, reacția merge în sensul dorit.

Se știe [7] că staniul, plumbul și cuprul sînt sulfurate înaintea stibiului, în prezența unei cantități stoechiometric calculate de sulf; de asemenea, cuprul și fierul se sulfurează la aproximativ 300°C, cu viteză mai mare decît arsenul și stibiul [8].

Pentru o mai bună orientare este redat mai jos un tabel în care sînt indicate căldurile de formare a unor sulfuri, caracterizînd astfel afinitatea pentru sulf a metalelor respective [9].

	$-\Delta H$ la 298°C în kcal/mol S_2
Cu S	12,1
Pb S	22,5
Fe S	22,8
Sn S	25,1
$As_2 S_3$	30
$Sb_2 S_3$	40,5
$Bi_2 S_3$	(42,2)
Mn S	49
Mg S	83

Ca mecanism al reacției, se presupune că, datorită preponderenței din punct de vedere cantitativ a stibiului, are loc în prima etapă sulfurarea parțială a acestuia. În etapa a doua, pe baza afinității mai mari a majorității metalelor — impurități pentru sulf, este probabil că stibiul cedează sulful, jucînd rol de agent sulfurant [10].

Un mecanism asemănător îl are și procesul de rafinare oxidantă a plumbului de staniu, stibiu și arsen [11].

Chiar dacă unele mici cantități de stibiu rămîn sub formă de sulfură pînă în faza de reducere, în timpul reacției cu cianura de potasiu, sulfura de stibiu se descompune parțial în stibiu metalic, deoarece ea reacționează formînd oxisăruri, tiosăruri etc. [12] reduse ulterior, astfel că pierderile de stibiu metalic pe această cale sînt mici.

Plecînd de la aceste considerații, s-a încercat a se crea condițiile necesare pentru trecerea în totalitate a impurităților stibiului sub formă de sulfuri.

Cantitatea de sulf ce urma a fi introdusă s-a calculat stoechiometric, adăugîndu-se spre siguranță un exces care merge de la 20% pînă la 100% față de sulful teoretic necesar, pentru a înlocui sulful ars în aer în scopul formării unei atmosfere de bioxid de sulf, favorabilă sulfurării plumbului.

Experiențele au avut loc în creuzet de porțelan, unde s-a introdus pulberea de stibiu fin mojarată împreună cu sulful. Amestecul a fost încălzit în jurul a 500°C (bec Bunsen), temperatură la care are loc topirea sulfului precum și arderea sa în aer.

Este recomandabil ca temperatura să nu fie depășită, din mai multe motive : în primul rînd se pare că procesul de sulfurare al unor metale are loc mai ușor la 250—300°C [8], în al doilea rînd unele sulfuri se oxidează parțial, oxizii respectivi fiind reduși concomitent cu stibiul iar metalele se regăsesc ca impurități în produsul final. În afară de aceasta, dacă se atinge o temperatură peste 700°C, se creează condiții favorabile formării unui compus intermetalic FeSb din care greu se mai poate îndepărta fierul, fără a mai vorbi de pierderile care se produc prin volatilizarea sulfurii de stibiu, începînd de la 650°C.

Inițial încălzirea s-a făcut menținînd creuzetul acoperit pentru a crea condițiile necesare formării sulfurii de bismut ; către sfîrșitul reacției creuzetul s-a descoperit, o parte din sulf arzînd în aer cu formare de bioxid de sulf care permite sulfurarea plumbului.

Pentru probe de 2—5 g durata încălzirii a fost variată de la 2 minute pînă la maximum 10 minute, cînd încep să se degaje vapori de sesquioxid de stibiu, conducînd la pierderi de metal.

Prelucrarea ulterioară a materialului s-a efectuat aplicînd două variante : reziduul din creuzet a fost tratat fie pe cale umedă în scopul precipitării unei combinații greu solubile de stibiu, redusă ulterior, fie pe cale uscată, prin reducere directă a metalului cu cianură de potasiu.

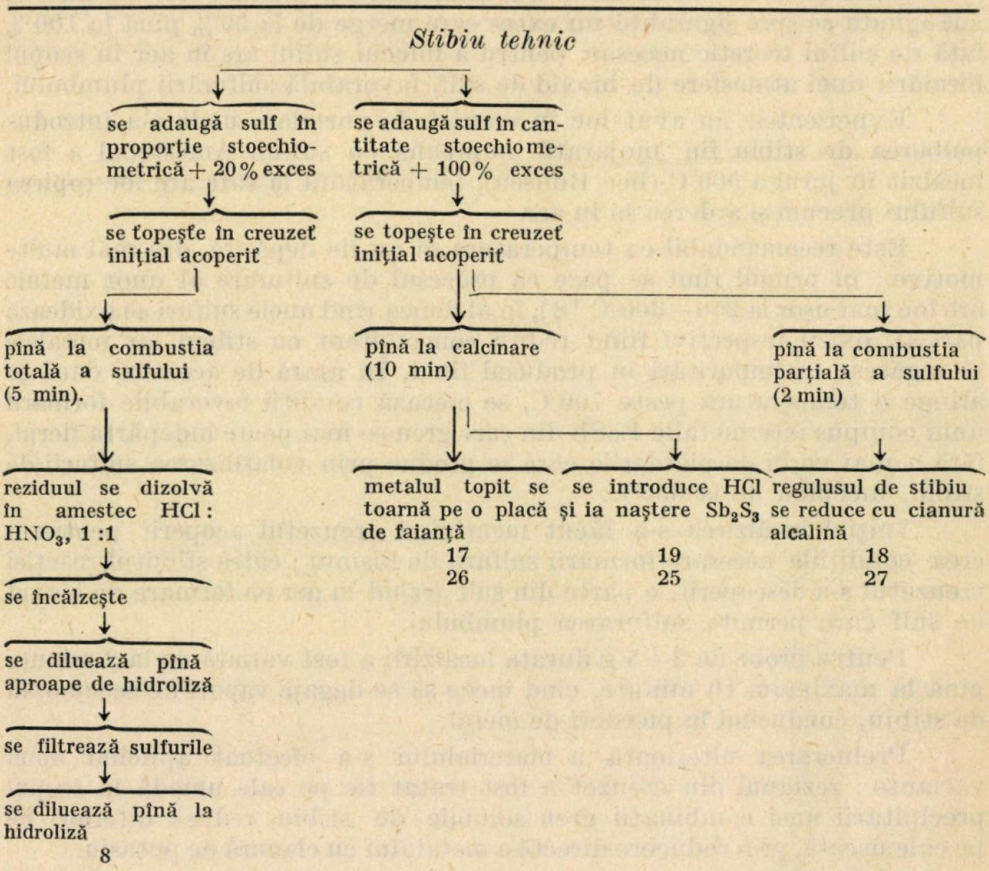
Amănunte asupra obținerii unui număr de probe, dintre cele mai reprezentative sînt cuprinse în tabela 2.

Ca și în cazurile precedente, s-a stabilit ordinul de mărime al conținutului de impurități în produșii finali, prin analize spectrale semicantitative, al căror rezultat este indicat în tabela 3.

Dat fiind că produșii schemelor de lucru 18 și 19 au dat rezultate satisfăcătoare, analiza indicînd drept conținut în impurități : plumb de ordinul 10^{-3}, arsen de ordinul 10^{-2} și respectiv plumb de ordinul 10^{-3}, ele au fost repetate în condiții mai bune, pentru a evita impurificarea cu siliciu și aluminiu din creuzetul de porțelan sau cu magneziu din apa distilată, cum s-a întîmplat în cazul probei 19. Astfel experiența s-a executat într-un creuzet din sticlă de cuarț cu capac, iar în cazul probei prelucrate pe cale umedă, apa distilată a fost înlocuită prin apă deionizată.

Probele astfel obținute poartă numerele 25 și 27, rezultatele fiind cele scontate, respectiv impurificarea exterioară dispărînd complet.

Tabela 2



În scopul ridicării calităţii stibiului prin îndepărtarea urmelor de arsen, ca primă încercare s-a făcut purificarea conform schemei 27 iar la reducerea metalului a servit un amestec de cianură şi hidroxid alcalin

Tabe

Rezultatul analizelor spectrografice semicantitative indicînd

%					
1	2	3	7	14	17
Pb ~0,1—0,01 Si ~0,1—0,01 Cu ~0,01 Mg~0,1—0,01 Sn ~0,1—0,01 Bi urme Na urme Fe	Pb ~0,1—0,01 Si ~0,1—0,01 Cu ~0,01 Mg ~0,1—0,01 Na urme Fe	Pb ~0,1—0,01 Si ~0,1—0,01 Cu ~0,01 Mg ~0,1—0,01 Na urme Fe	Pb~0,1—0,01 Si ~0,1 Cu~ 0,1	Pb~0,01 Cu ~0,01	Pb~0,01 As ~0,01

(proba 28) urmărindu-se trecerea arsenului în arseniat alcalin solubil [10]. Modificarea nu a adus o îmbunătățire a calității stibiului rezultat.

Prin repetarea operației de sulfurare și reducere asupra produsului schemei nr. 27, s-a reușit obținerea unui metal care conține plumb numai ca urme, proporția de arsen rămînînd însă neschimbată (proba 29).

Acest produs a fost apoi topit succesiv de două ori cu carbonat dublu de sodiu și potasiu, în proporție de 1/10 din greutatea stibiului, amestecat cu cianură alcalină (proba 30), lucru care a condus la obținerea în final a unui metal conținînd numai urme de plumb, ca unică impuritate.

O altă încercare a constat în introducerea în stadiul de reducere cu cianură de potasiu, a unei cantități de carbonat dublu de sodiu și potasiu egală cu 1/10 din greutatea metalului prelucrat. Operația de sulfurare și cea de reducere astfel modificată s-a repetat integral de trei ori (proba 31), dar rezultatele au fost mai slabe decît în cazul probei 30.

În același scop, al îndepărtării impurităților și în principal a arsenului, s-a încercat modificarea parțială a procedeului prin introducerea în faza de sulfurare a unei cantități de carbonat de sodiu anhidru egală cu 1/10 din greutatea stibiului și o cantitate egală de clorură de sodiu. Această probă (nr. 32) a fost prelucrată în continuare conform schemei 27. Rezultatele obținute s-au dovedit sub cele așteptate, deoarece arsenul a fost îndepărtat numai pînă la un conținut de ordinul unei miimi de procent, iar fierul fiind prezent ca urme. În tabela 4 sînt prezentate rezultatele analizelor spectrale semicantitative ale probelor de mai sus.

S-au cercetat din punct de vedere al conținutului de metale străine unii reactivi utilizați. S-a constatat în cazul ambelor sorturi de sulf introduse, cel cristalin la probele 8—24 iar cel precipitat la probele 25—32, prezența siliciului.

În cazul probei nr. 8, al cărui produs final este spectral pur (nereproductibil însă), s-a făcut și analiza spectrografică a reziduului de sulfuri rezultat la prelucrarea pe cale umedă. S-a pus astfel în evidență prezența următoarelor elemente : Cu, Mn, Mg, Ag, Na, Bi, Fe, Al adică a tuturor impurităților conținute în stibiu, cu excepția plumbului și a siliciului. Explicația pentru faptul că plumbul, deși nu apare în produsul final, nu se găsește nici între sulfurile separate, o dă tensiunea mare de vapori a

la 3

ordinul de mărime al impurităților în probele nr.:

18	19	25	26	27
Pb ~ 0,001 As ~ 0,01	Pb ~ 0,001 Si ~ 0,1 Al ~ 0,01—0,001 Mg < 0,001	Pb ~ 0,001 Si ~ urme	Pb ~ 0,001 Si ~ urme	Pb ~ 0,001 As ~ 0,01

sulfurii de plumb, care, datorită probabil prelungirii timpului de topire, s-a volatilizat.

În privința siliciului, acesta este conținut de către stibiu sub formă de bioxid de siliciu provenit din gangă, care în faza prelucrării reducătoare

Tabela 4

Rezultatul analizelor spectrografice semicantitative indicînd ordinul de mărime al impurităților în probele nr.:

%				
28	29	30	31	32
Pb $\sim$ 0,001 As $\sim$ 0,01	Pb urme As $\sim$ 0,01	Pb urme —	As $\sim$ 0,001 Fe $\sim$ 0,001	As $\sim$ 0,001 Fe $<$ 0,001

a regulusului, mediul fiind alcalin, trece în prezența aerului, în silicat alcalin [13] solubil, care se îndepărtează.

CONCLUZII

Studiul mai sus prezentat a urmărit stabilirea posibilității de purificare înaintată a stibiului în fază de laborator prin următoarele procedee chimice:

a)separarea stibiului sub forma unui compus greu solubil;

b) separarea impurităților sub formă de sulfuri după care s-a redus direct stibiul cu cianură alcalină.

Rezultatele indică net superioritatea procedeului *b*).

Aplicînd procedeul de purificare prin sulfurare a impurităților, urmat de prelucrare pe cale umedă, se obține stibiu conținînd doar plumb de ordinul 10^{-3} (urmele de siliciu existente putînd fi îndepărtate prin folosirea unui sulf de mai mare puritate); iar aplicînd același procedeu dar continuînd reducerea metalului prin cianurare, se obține un metal care pe lîngă un conținut identic în plumb mai are și arsen de ordinul 10^{-2}.

Prin introducerea unei topiri cu carbonați alcalini, care permit trecerea arsenului în arseniat solubil, s-a reușit obținerea în fază de laborator a unui metal avînd ca impurități numai urme de plumb.

Există desigur factori — temperatură, durată a reacției, proporție a sulfului ars — care trebuie încă studiați în vederea stabilirii condițiilor optime de purificare a stibiului.

Procedeul schemei nr. 32, prin punerea la punct a condițiilor de lucru, și eventual prin repetarea sa, ar putea da de asemenea un metal de înaltă puritate.

Urmează să se studieze în continuare posibilitatea de aplicare în practică a procedeului schemei nr. 30, care poate înlocui alte procedee fizice sau chimice de purificare.

ПРОГРЕССИВНАЯ ОЧИСТКА ТЕХНИЧЕСКОЙ СУРЬМЫ

РЕЗЮМЕ

Представлены результаты опытов по получению лабораторными химическими методами сурьмы высокой чистоты, годной для полупроводниковой техники. Получение сурьмы в виде труднорастворимого соединения не дало положительных результатов. Перевод примесей в сернистые соединения с последующим восстановлением сурьмы привело к получению металла, в котором при спектрографическом анализе обнаруживаются лишь следы свинца.

PURIFICATION POUSSÉE DE L'ANTIMOINE ORDINAIRE

RÉSUMÉ

L'auteur a fait des essais pour obtenir au laboratoire, par des procédés chimiques, de l'antimoine d'une haute pureté, susceptible d'être utilisé pour la production de semi-conducteurs. La séparation de l'antimoine sous forme d'un composé difficilement soluble n'a pas donné de bons résultats. La sulfuration des impuretés, suivie de la réduction de l'antimoine, a permis d'obtenir un métal dans lequel n'apparaissent au spectrographe que des traces de plomb.

BIBLIOGRAFIE

1. A. E. VAN ARKEL, *Reine Metalle.* Berlin, Springer Verlag, 1939, 523.
2. K. PATZ, Monatsberichte, **1**, *7—10*, 564 (1959).
3. А. ГЕБАУР, А. СПАНГ, Реферативный журнал химия, ЗВ. *3*, 347 (1961)
4. НАКАБАЯСКИЙ ЖУНЗО, САКАЙ ХИРОТО, Реферативный журнал химия, IB, *1*, 183 (1961).
5. M. PROTOPOPESCU, N. PETRESCU, D. DRIMER, A. MOROIANU, Studii şi cercetări de metalurgie, *4* (1961).
6. M. SLAVINSKI, *Proprietăţi fizico-chimice ale elementelor.* Ed. tehnică, Bucureşti, 1955; 58, 109, 117, 167, 222, 252, 293, 304, 318, 406, 434, 533.
7. А. Н. ВОЛЬСКИЙ, *Теория металлургических процессов.* р. 77 ОНТН, 1935—Главная редакция литературы по цветной металлургии Москва-Ленинград.
8. В. С. СОКОЛОВ, Журнал прикладной химии, **XIX**, *2*, 196 (1946).
9. О. КУБАЧЕВСКИЙ, Е. ЕВАНС, Термохимия в металлургии, Издат. ин. лит. Москва, 1954, 246—93.
10. ULLMANN, *Enzyklopädie der technischen Chemie.* 2 Auflage, Antimon, 533, 538.
11. Д. М. ЧИЖИКОВ, *Металлургия тяжелых цветных металлов.* Издат. АН СССР, 1949, 242—248.
12. N. I. PETRENKO, Chemical Abstracts, **54** (1960), 24221.
13. I. P. KISLEAKOV, *Metalurgia metalelor rare.* Ed. tehnică, 1959, 20.

CONTRIBUŢII LA STUDIUL FLOTAŢIEI MINEREURILOR FOARTE FIN MĂCINATE

DE

I. HUBER PANU şi C. PANDELESCU

Cerinţele tot mai mari de materii prime minerale ale diferitelor ramuri industriale au dus în ultimul timp la necesitatea punerii în valoare a unor zăcăminte de substanţe minerale utile cu asociaţii foarte intime ale componenţilor minerali.

Valorificarea economică a unor asemenea minereuri impune o măcinare înaintată a lor ceea ce face ca aplicarea flotaţiei — singura metodă ce poate fi luată în considerare în acest caz — să nu mai dea rezultate, în condiţiile cunoscute.

Problema flotaţiei minereurilor foarte fin măcinate prezintă o importanţă deosebită şi pentru ţara noastră, datorită faptului că din ce în ce mai mult vor trebui luate în considerare şi zăcămintele de substanţe minerale cu asociaţii foarte înaintate.

Aceste considerente au determinat efectuarea unor cercetări în cadrul cărora s-a urmărit, pe de o parte, determinarea condiţiilor de flotaţie adecvate fineţii înaintate a materialului supus flotaţiei, pe de altă parte, studierea comportării din punct de vedere cinetic, la flotaţie, a minereurilor foarte fin măcinate.

La cercetările efectuate a trebuit să se ţină seama de condiţiile speciale care intervin în cazul flotaţiei minereurilor aflate în stare foarte fină.

A. CONSIDERAŢII TEORETICE PRIVIND CERCETĂRILE EXPERIMENTALE EXECUTATE ŞI REZULTATELE LOR

Starea de dispersie înaintată a minereurilor în tulbureala de flotaţie dă naştere la fenomene fizice şi fizico-chimice care sînt dezavantajoase unei bune desfăşurări a procesului flotaţiei şi obţinerii unei separări suficient de selective.

În primul rînd prezenţa minereului sub formă de particule foarte fine afectează caracteristicile spumei provocînd adesea o *supraspumare*. Acest fenomen se datoreşte faptului că particulele solide exercită o acţiune stabilizatoare asupra bulelor de aer aflate în apă cu atît mai puternică cu cît aceste particule sînt mai fine. De aceea, la flotaţia cu adaos de spumant a minereurilor foarte fin măcinate, se produce o spumă foarte voluminoasă şi persistentă care cuprinde în ea, în mod mecanic, multe particule de steril şi de minerale nedorite în spumă. Cu toate că legătura dintre aceste particule şi bulele de aer este foarte slabă, din cauza caracterelor nefavorabile ale spumei, aceste particule au o foarte redusă posibilitate de a se desprinde din spumă înainte de evacuarea acesteia din aparatul de flotaţie şi rezultatul este o flotaţie neselectivă. Avînd în vedere puternica acţiune stabilizatoare a particulelor minerale foarte fine asupra spumei nu par absolut necesare adaosuri de spumant la flotaţia minereurilor foarte fin măcinate. Încercările noastre au arătat că executînd flotaţia fără adaos de spumant se pot obţine spume cu caracteristici mult mai avantajoase pentru selectivitatea flotaţiei.

La flotaţia minereurilor foarte fin măcinate, starea înaintată de dispersie a minereului dă naştere la un consum foarte ridicat de reactivi şi în special de colector, ceea ce are drept consecinţă nu numai o ridicare a cheltuielilor de exploatare dar, mai cu deosebire, o extindere a acţiunii reactivilor respectivi şi asupra altor minerale prezente în tulbureală, cu consecinţe defavorabile asupra selectivităţii flotaţiei.

Necesitatea unui consum ridicat de colector decurge din faptul că, în flotaţie, consumul de colector este funcţie de suprafaţa totală a particulelor ce trebuie flotate. Suprafaţa specifică fiind invers proporţională cu diametrul mediu al particulelor, în cazul flotaţiei minereurilor foarte fin măcinate, la acelaşi conţinut de minerale utile, suprafaţa totală a acestora este mult mai mare decît în cazul flotaţiei particulelor de mărime obişnuită şi în consecinţă şi cantitatea de colector necesară este mult mai mare.

Consumurile ridicate de colector, ce s-au dovedit necesare prin experienţele făcute, au putut fi în mod apreciabil reduse executînd condiţionarea tulburelii cu colector nu în starea de diluare la care se execută şi flotaţia, ci într-o diluare mult mai redusă. Reducerea consumului de colector realizată prin acest mod de lucru este o consecinţă a faptului că fixarea ionilor colectorului, la suprafaţa mineralelor este condiţionată de o anumită concentraţie minimă a lor în faza lichidă a tulburelii minerale. Această concentraţie minimă se poate atinge cu un consum de colector cu atît mai mic, în raport cu greutatea minereului tratat, cu cît raportul solid-lichid al tulburelii este mai mare, adică cu cît tulbureala respectivă este mai îngroşată.

După cum se va arăta în cele ce urmează, aplicînd un regim de flotaţie bazat pe consideraţiile de mai sus, se obţine o substanţială îmbunătăţire a rezultatelor flotaţiei mineralelor foarte fin măcinate. Dar — şi în noile condiţii de flotaţie — se constată o scădere a flotabilităţii mineralelor o dată cu scăderea dimensiunilor particulelor.

Acest fapt se datorește mai multor cauze. Una din principalele cauze a faptului că particulele foarte fine flotează mult mai greu în comparație cu cele mai mari este probabilitatea mai redusă de ciocnire a particulelor foarte mici cu bulele de aer. Luînd în considerare condiții hidrodinamice apropiate de cele ce au loc în mașinile de flotație se poate arăta [1] că cu cît diametrul unei particule este mai mic cu atît probabilitatea ciocnirii ei cu o bulă de aer este mai mică. De asemenea, se poate arăta că cu cît o particulă are o masă mai mică cu atît ea este mai mult influențată de mișcarea lichidului în jurul suprafeței bulei și prin aceasta realizarea adeziunii particulei la bulă este mai dificilă.

Trebuie să observăm că aceste deducții sînt valabile pentru particule care depășesc o anumită dimensiune (cîțiva microni). În cazul particulelor sub această dimensiune trebuie ținut seama că un rol important în realizarea ciocnirii cu bulele de aer îl pot avea forțele electrostatice datorite sarcinilor electrice pe care le au atît bulele de aer cît și particulele minerale. Acțiunea forțelor electrostatice, care poate fi neglijată față de acțiunea forțelor mecanice și hidrodinamice în cazul particulelor mai mari, trebuie luată în considerare în cazul particulelor sub cîțiva microni. Apropierea între o bulă și o particulă foarte mică poate fi împiedicată sau înlesnită după cum stratele dublu electrice de la suprafețele lor de separație față de apă au o constituție similară sau opusă. Deobicei atît bulele de aer cît și particulele minerale au sarcini electrice negative, ceea ce face ca forțele electrostatice să se opună apropierii dintre bule și particulele foarte fine și deci să acționeze defavorabil flotației acestui fel de particule.

O altă cauză a vitezei de flotație redusă a particulelor fine este suprafața mare de separație aer-lichid de care aceste prticule au nevoie pentru a flota. Suprafața de separație aer-lichid necesară pentru a asigura suprafața de adeziune necesară particulelor avînd o greutate totală dată crește cu suprafața specifică a particulelor respective. Cum suprafața specifică este invers proporțională cu diametrul mediu al particulelor rezultă că suprafața bulelor de aer necesară flotației este cu atît mai mare cu cît particulele sînt mai mici. De măsura în care condițiile de aerație ale tulburelii, ce sînt create în mașina de flotație, asigură existența și înnoirea suprafeței necesare de bule de aer, depinde gradul mai mare sau mai mic în care flotația particulelor fine este afectată de acest factor.

Flotația particulelor foarte fine este mult influențată și de fenomenul de floculare care se produce în tulbureală și la care pot participa nu numai particulele coloidale dar și particulele mai mari, care se găsesc într-o proporție mult mai mare decît cele coloidale, în tulbureala minerală. În cele mai multe cazuri acest fenomen este dăunător flotației; sînt însă cazuri cînd el are efecte favorabile pentru flotație. Cînd flocularea se datorește ionilor unui electrolit și este o urmare a micșorării potențialelor electrocinetice ale particulelor sau a unor potenațiale de semne diferite ale diferitelor particule, agregatele formate sînt deobicei constituite din minerale diferite. Producerea unor astfel de agregate micșorează atît selectivitatea flotației cît și extracția de substanță utilă. Dacă însă agre-

gatele care se produc sînt monominerale, floculația favorizează flotația particulelor fine.

Calea prin care este posibilă realizarea unei astfel de floculații este aceea a folosirii unui colector cît mai selectiv pentru mineralul ce dorim a flota. Grupele nepolare ale ionilor colectorului, fixate la suprafața mineralului, fac ca energia liberă de la suprafața mineral-apă să devină mai mare decît înainte de fixarea ionilor de colector. Ca urmare a tendinței de micșorare a acestei energii libere superficiale se produce unirea particulelor minerale în agregate. Aceste agregate vor fi monominerale în măsura în care colectorul are o acțiune mai selectivă.

Comportarea diferită la flotație a minereurilor foarte fin măcinate poate să se datorească și altor cauze în afară de cele menționate mai sus.

Astfel se poate considera că pentru flotația mineralelor foarte fin măcinate este necesar un regim special de reactivi datorită faptului că o măcinare foarte înaintată afectează însăși proprietățile suprafeței mineralelor. Wollers [2] admite că în cazul sfărîmării pînă la dimensiuni ce nu depășesc circa 0,2 mm mineralele se rup după așa-numitele fețe tectonice, care de foarte multe ori nu corespund cu fețele structurale propriu-zise, ele putînd fi impurificate în urma precipitării soluțiilor minerale care au circulat prin fisuri și crăpături.

În cazul sfărîmării mineralelor la dimensiuni sub 0,1—0,2 mm, ruperea se face însă după fețele limitate de rețeaua cristalină, particulele prezentînd în acest fel proprietățile superficiale care caracterizează strict numai elementele componente ale mineralului respectiv.

B. CERCETĂRI PRIVIND DETERMINAREA CONDIȚIILOR DE FLOTAȚIE A MINEREURILOR FOARTE FIN MĂCINATE

S-a considerat util ca cercetările să fie executate, într-o primă etapă, cu material complet dezasociat și anume cu amestecuri sintetice de galenă și cuarț, blendă și cuarț și galenă, blendă și cuarț.

Materialul folosit pentru cercetări a fost în întregime sub 30μ. Amestecurile au fost făcute după măcinarea uscată a fiecărui mineral în parte, într-o moară cu bile de laborator. Pentru a obține materiale în întregime sub 30μ au fost necesare timpuri îndelungate de măcinare ($\sim$30 ore). Compoziția granulometrică a fiecărui mineral este trecută în tabela 1.

În ceea ce privește conținuturile de metal ale amestecurilor cu care s-a lucrat, acestea au fost :

amestec galenă și cuarț : $\sim$ 14% Pb,
amestec blendă și cuarț : $\sim$ 13% Zn,
amestec galenă, blendă și cuarț : $\sim$ 14% Pb ; $\sim$ 13% Zn.

Cercetările au fost efectuate într-o celulă de flotație de laborator cu capacitatea de 1 800 cm^3, cu agitație mecanică și subaerație. Pentru a asigura la toate încercările, și pe tot timpul unei încercări, un debit constant de aer, s-a prevăzut pe circuitul de aer un vas tampon de circa 5 000 cm^3 și un manometru pentru controlul presiunii. Constanța debitului

a fost verificată cu ajutorul unui micromanometru care măsura căderea de presiune la trecerea aerului printr-o diafragmă intercalată în circuit.

Prima serie de încercări a fost efectuată cu scopul determinării condițiilor de flotație, separat pentru galenă din amestecul de galenă și cuarț și pentru blendă din amestecul de blendă și cuarț.

Tabela 1

	30—18,5 μ	18,5—12,5 μ	12,5—10 μ	<10 μ
Cuarț	20,75	16,25	24,75	38,25
	30—20 μ	20—13 μ	13—10 μ	< 10 μ
Galenă	24,50	17,00	22,00	36,50
	30—19 μ	19—12,5 μ	12,5—10 μ	< 10 μ
Blendă	23,80	17,50	21,50	37,20

Tabela 2

Determinarea consumului de colector la flotația galenei

Consum Xantat g/t	Produse	Greutatea produsului %	Conținut de Pb %	Extr. de metal *m* %
1 380	conc.	26,77	37,00	70,70
	steril	73,23	5,60	29,30
	alim.	100,00	14,00	100,00
1 564	conc.	27,12	40,4	75,35
	steril	72,88	4,84	24,65
	alim.	100,00	14,48	100,00
1 932	conc.	28,58	41,70	79,40
	steril	71,42	4,30	20,60
	alim.	100,00	15,00	100,00
2 300	conc.	26,28	51,75	83,75
	steril	74,72	3,35	16,25
	alim.	100,00	15,52	100,00
2 668	conc.	25,45	47,80	82,30
	steril	74,55	3,52	17,70
	alim.	100,00	14,79	100,00
Condiții de lucru		— Agitare xantat : 10 min (tulb. diluată) — Timp colectare conc. : 10 min — pH : 6,5		

Tabela 3

Determinarea consumului de colector la flotaţia galenei

Consum xantat g/t	Produse	Greutatea produsului %	Conţinut de Pb %	Extr. de metal *m* %
1 380	conc.	25,28	47,10	79,75
	steril	74,72	4,11	20,25
	alim.	100,00	14,95	100,00
1 564	conc.	26,10	50,25	84,50
	steril	73,25	3,30	15,50
	alim.	100,00	15,60	100,00
1 932	conc.	27,85	45,00	82,60
	steril	72,15	3,65	17,40
	alim.	100,00	15,10	100,00
Condiţii de lucru		— Agitare xantat : 10 min (tulb. îngroşată) — Timp colectare conc. : 10 min — pH : 6,5		

Tabela 4

Determinarea timpului de condiţionare a tulburelii cu colector, la flotaţia galenei

Timp condiţ. xantat min.	Produse	Greutatea produsului %	Conţinut de Pb %	Extr. de metal *m* %
5	conc.	23,10	49,10	76,25
	steril	76,90	4,56	23,75
	alim.	100,00	14,85	100,00
10	conc.	25,75	51,10	84,80
	steril	74,25	3,16	15,20
	alim.	100,00	15,55	100,00
15	conc.	27,10	47,40	83,00
	steril	72,90	3,64	17,00
	alim.	100,00	15,50	100,00
Condiţii de lucru		— Consum xantat: 1 564 g/t (agitare în tulb.îngroşată) — Timp colectare conc. : 10 min — pH : 6,5		

Rezultatele acestor încercări au permis a trage următoarele concluzii :

— Se impune renunţarea la folosirea spumantului; utilizarea acestuia a dus la imposibilitatea realizării unei separări selective.

— Este necesară folosirea unor cantităţi mult mai ridicate de colector decît în cazul flotaţiei obişnuite.

Tabela 5

Determinarea duratei optime de flotație, la flotația galenei

Timp colectare, min		Produse	Greutatea produsului %	Conținut de Pb %	Extr. de metal *m* %	
cumulat	parțial				parțial	cumulat
2,5	2,5	conc. 1	11,15	60,10	46,25	46,25
5	2,5	conc. 2	5,19	53,70	19,15	65,40
7,5	2,5	conc. 3	3,76	42,25	10,90	76,30
10	2,5	conc. 4	3,54	39,50	9,60	85,90
12,5	2,5	conc. 5	3,46	26,40	6,25	92,15
		steril	72,90	1,56	7,85	100,00
		alim.	100,00	14,58	100,00	

Condiții de lucru

— Consum xantat : 1 564 g/t
— Agitare xantat : 10 min (în tulb. îngroșată)
— pH : 6,5

Tabela 6

Determinarea consumului de $CuSO_4$ la flotația blendei

Consum Cu SO_4 g/t	Produse	Greutatea produsului %	Conținut de Zn %	Extr. de metal *m* %
500	conc.	21,40	43,20	70,5
	steril	78,60	4,90	29,5
	alim.	100,00	13,10	100,0
1 000	conc.	23,25	42,10	76,30
	steril	76,75	3,93	23,70
	alim.	100,00	12,80	100,00
1 500	conc.	25,94	42,30	80,65
	steril	74,06	3,55	19,35
	alim.	100,00	13,58	100,00
2 000	conc.	26,25	42,85	85,80
	steril	73,75	2,52	14,20
	alim.	100,00	13,11	100,00
2 500	conc.	27,60	40,10	85,00
	steril	72,40	2,69	15,00
	alim.	100,00	13,00	100,00

Condiții de lucru

— Agitare $CuSO_4$: 3 min
— Consum xantat : 1 932 g/t
— Agitare xantat : 10 min
} agitare în tulbureală îngroșată
— Timp colectare conc. : 10 min
— pH : 6,5

Tabela 7

Determinarea timpului de condiţionare a tulburelii cu $CuSO_4$ la flotaţia blendei

Timp condiţionare $CuSO_4$, min	Produse	Greutatea produsului %	Conţinut de Zn %	Extr. de metal *m* %
1	conc.	28,75	41,00	86,10
	steril	71,25	2,70	13,90
	alim.	100,00	13,72	100,00
3	conc.	26,75	43,20	89,25
	steril	73,25	1,91	10,75
	alim.	100,00	12,95	100,00
5	conc.	27,40	42,75	87,00
	steril	72,60	2,40	12,00
	alim.	100,00	13,45	100,00
10	conc.	25,60	38,90	76,25
	steril	74,40	4,17	13,75
	alim.	100,00	13,05	100,00
Condiţii de lucru		— Consum $CuSO_4$: 2 000 g/t — Consum xantat : 1 748 g/t — Agitare xantat : 10 min (în tulb. îngroşată) — Timp colectare conc : 10 min — pH : 6,5		

Astfel, după cum se vede în tabela 2 şi în figura 1*a*, cele mai bune rezultate la flotaţia galenei s-au obţinut folosind 2,3 kg/t xantat etilic de sodiu. Acest consum ridicat de colector a putut fi apreciabil redus prin condiţionarea tulburelii cu colector în stare îngroşată. Astfel, la flotaţia galenei, consumul optim de xantat etilic de sodiu a putut fi redus — prin condiţionarea tulburelii în stare îngroşată — la circa 1,5 kg/t (vezi tabela 3 şi fig. 1*b*). La flotaţia blendei — efectuînd condiţionarea tulburelii cu colector în stare îngroşată — consumul optim de xantat etilic de sodiu a fost de circa 1,75 kg/t (tabela 8 şi fig. 2*c*).

— Timpul de condiţionare a tulburelii cu colector este mai mare decît în mod obişnuit. Rezultatele cele mai bune s-au obţinut atît la flotaţia galenei (vezi tabela 4 şi fig. 1*c*) cît şi la flotaţia blendei (vezi tabela 9 şi fig. 2*d*) în cazul unei condiţionări a tulburelii cu colector, de 10 minute.

— Încercările au arătat că blenda fin măcinată nu flotează cu xantat etilic de sodiu decît după o prealabilă activare cu $CuSO_4$, consumul optim fiind — aşa cum se vede din tabela 6 şi figura 2*a* — de 2 kg/t. Rezultă deci că starea de dispersie înaintată a blendei face ca ea să floteze în condiţii diferite de cele obişnuite.

— Timpul optim de condiţionare a tulburelii cu $CuSO_4$ a fost de 3 min (vezi tabela 7 şi fig. 2*b*). Mărirea acestui timp a dus la micşorarea extracţiei de Zn din concentratul zincos. Aceasta se datoreşte probabil faptului că pelicula de sulfură de cupru care se formează la suprafaţa par-

Tabela 8

Determinarea consumului de colector la flotația blendei

Consum xantat g/t	Produse	Greutatea produsului %	Conținut de Zn %	Extr. de metal *m* %
828	conc.	24,75	33,21	64,10
	steril	75,25	6,10	35,90
	alim.	100,00	12,81	100,00
1 104	conc.	28,80	37,20	80,00
	steril	71,20	3,72	20,00
	alim.	100,00	13,41	100,00
1 472	conc.	29,10	36,80	83,00
	steril	70,90	3,11	17,00
	alim.	100,00	12,90	100,00
1 748	conc.	26,75	43,80	90,75
	steril	73,25	1,64	9,25
	alim.	100,00	12,95	100,00
2 076	conc.	30,00	40,12	88,00
	steril	70,00	2,40	12,00
	alim.	100,00	13,78	100,00
Condiții de lucru		— Agitare xantat : 10 min (tulb. îngroșată) — Consum $CuSO_4$: 2 000 g/t — Agitare $CuSO_4$: 3 min — Timp colectare conc. : 10 min — pH : 6,5		

ticulelor fine de blendă nu este suficient de stabilă. Se recomandă deci efectuarea unei condiționări limitate a tulburelii cu $CuSO_4$.

— Pentru a putea obține extracții bune de substanță utilă în concentrate este necesară o durată prelungită de flotație. Astfel, atît în cazul flotației galenei (tabela 5 și fig. 1*d*) cît și în cazul flotației blendei (tabela 10 și fig. 2*e*) s-au obținut extracții corespunzătoare de metal în concentrate, după o durată a flotației de 12,5 minute.

Pentru a determina posibilitatea unei separări selective a componenților minerali dintr-un minereu foarte fin măcinat, s-au executat încercări de flotație diferențială cu un amestec sintetic de galenă, blendă și cuarț, prezentînd caracteristicile granulometrice și conținuturile de metal arătate mai înainte.

Condițiile de lucru au fost cele stabilite anterior, și anume :

La flotația galenei :

— Consum de xantat etilic de Na : 1 564 g/t, condiționat timp de 10 min în tulbureală îngroșată.

La flotația blendei :

— Consum de $CuSO_4$: 2 000 g/t, condiționat timp de 3 min.

— Consum de xantat etilic de Na : 2 350 g/t, condiționat timp de 10 min. S-a majorat cu circa 35% consumul stabilit la încercările ante-

Tabela 9

Determinarea timpului de condiţionare a tulburelii cu colector, la flotaţia blendei

Timp condiţionare xantat, min	Produse	Greutatea produsului %	Conţinut de Zn %	Extr. de metal *m* %
5	conc.	24,00	44,52	82,10
	steril	76,00	3,10	17,90
	alim.	100,00	13,15	100,00
10	conc.	26,75	43,80	90,75
	steril	73,25	1,64	9,25
	alim.	100,00	12,95	100,00
15	conc.	27,50	41,50	89,95
	steril	72,50	1,70	10,05
	alim.	100,00	12,62	100,00
Condiţii de lucru		— Consum $CuSO_4$: 2 000 g/t — Agitare $CuSO_4$: 3 min — Consum xantat : 1 748 g/t (agitare în tulb. îngroşată) — Timp colectare conc. : 10 min — pH : 6,5		

Tabela 10

Determinarea duratei optime de flotaţie, la flotaţia blendei

Timp colectare, min		Produse	Greutatea produsu-lui %	Conţinut de Zn %	Extr. de metal *m* %	
cumulat	parţial				parţial	cumulat
2,5	2,5	conc. 1	16,65	47,10	57,65	57,65
5	2,5	conc. 2	4,85	41,40	14,75	72,40
7,5	2,5	conc. 3	4,60	37,35	12,60	85,00
10	2,5	conc. 4	1,90	28,40	3,95	88,95
12,5	2,5	conc. 5	1,30	11,00	1,05	90,00
		steril	70,70	1,91	10,00	100,00
		alim.	100,00	13,62	100,00	
Condiţii de lucru			— Consum $CuSO_4$: 2 000 g/t — Agitare $CuSO_4$: 3 min — Consum xantat : 1 748 g/t — Agitare xantat : 10 min (în tulb. îngroşată) — pH : 6,5			

rioare, deoarece s-a ţinut seama că condiţionarea tulburelii se face în starea de diluare în care se execută flotaţia.

În scopul obţinerii unei separări cît mai bune între galenă şi blendă s-a urmărit determinarea timpului optim de flotare a concentratului de galenă. În acest sens s-au executat mai multe încercări de flotaţie la care

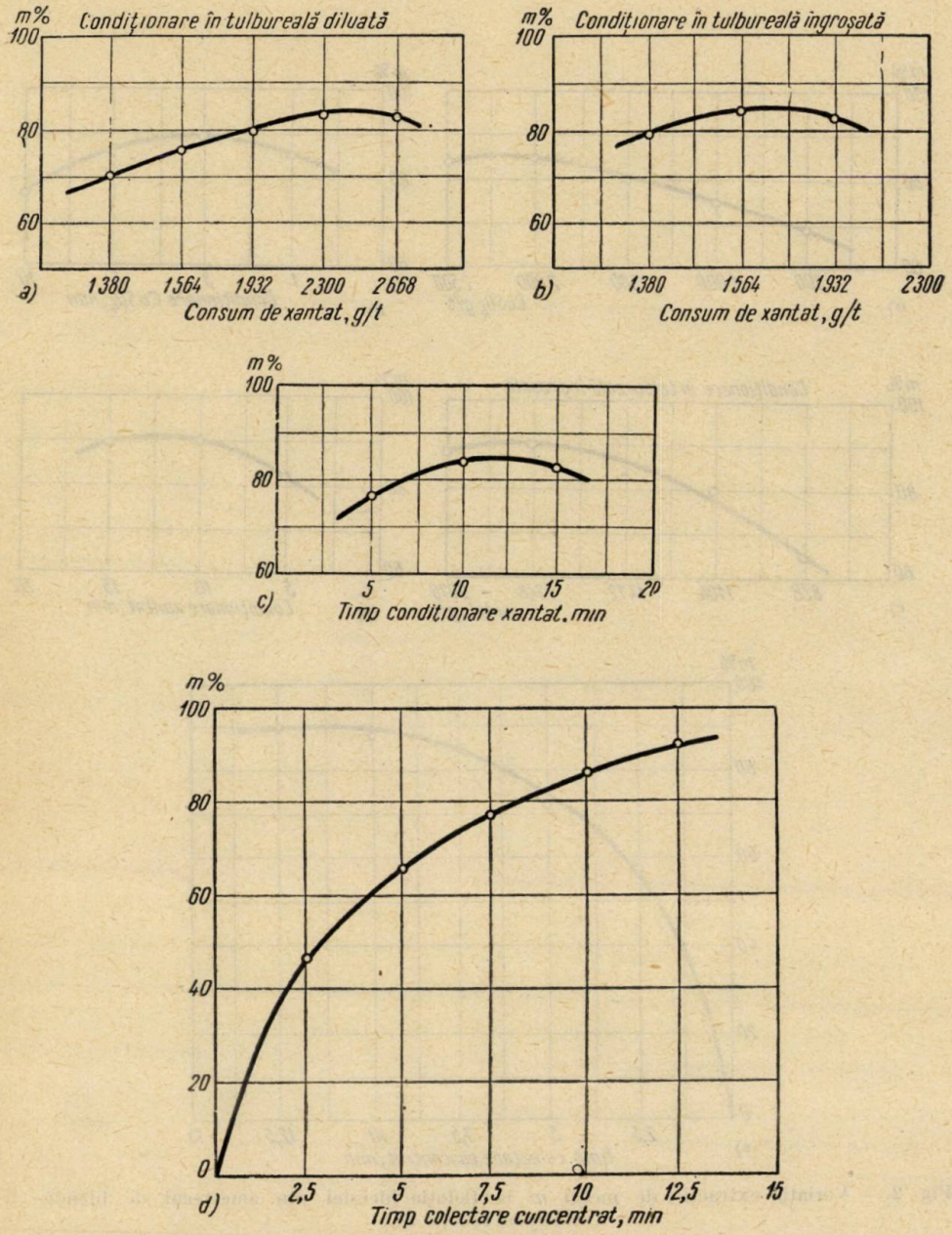


Fig . 1. — Variația extracției de metal *m* la flotația galenei din amestecul de galenă cu cuarț, în funcție de :

a) consumul de xantat (condiționare în tulbureală diluată); *b*) consumul de xantat (condiționare în tulbureală îngroșată); *c*) timpul de condiționare a xantatului; *d*) timpul de colectare a concentratului.

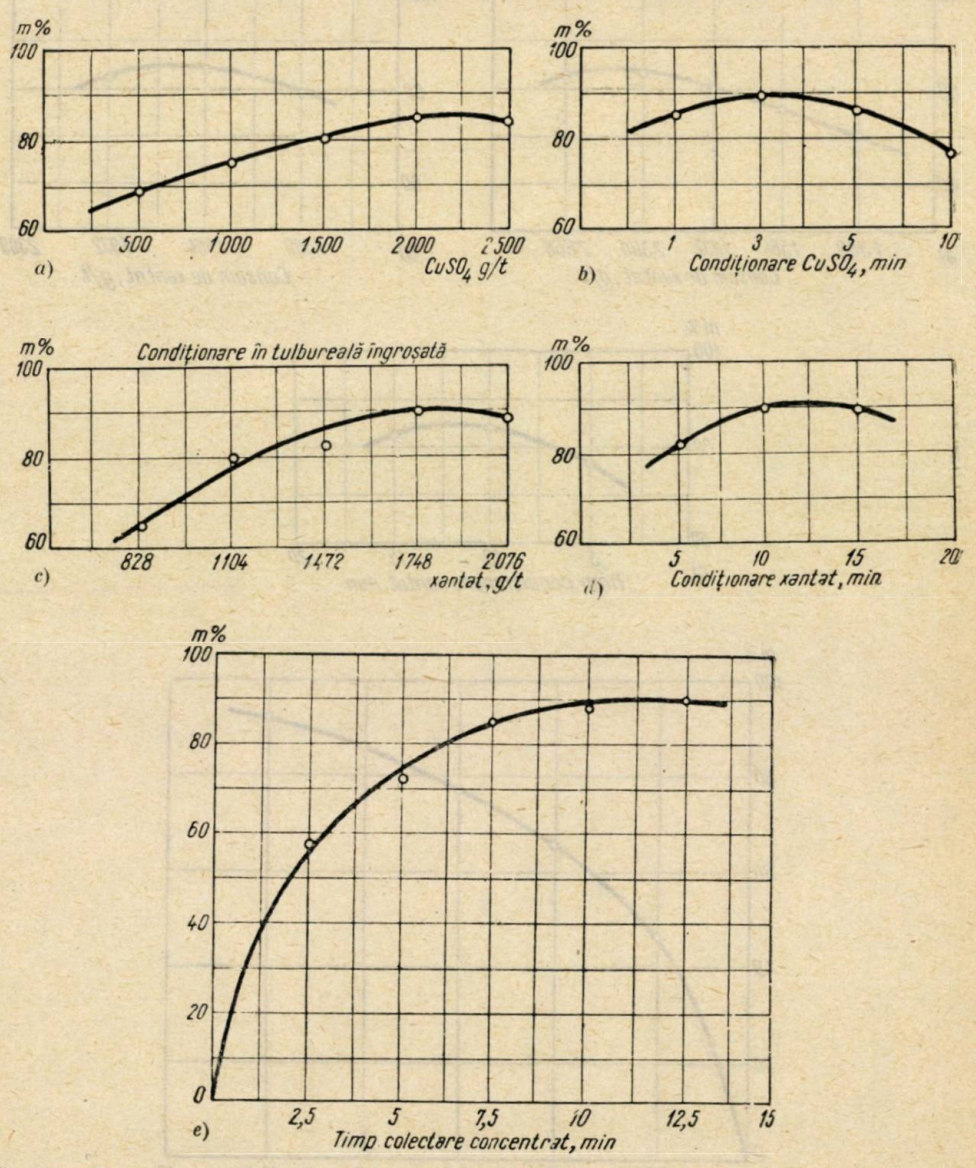


Fig. 2. — Variația extracției de metal *m* la flotația blendei din amestecul de blendă cu cuarț în funcție de :

a) Consumul de $CuSO_4$; *b*) timpul de condiționare $CuSO_4$; *c*) consumul de xantat (condiționare în tulbureala îngroșată); *d*) timpul de condiționare a xantatului; *e*) timpul de colectare a concentratului.

s-a variat timpul de colectare a concentratului de galenă (între 6 și 12 min). Rezultatele obținute sînt arătate în tabela 11. Se vede astfel că pentru a obține o separare bună este necesar a prelungi timpul de flotare a concentratului de galenă pînă la 12 min. La timpuri de colectare mai mici decît acesta, deși concentratul de galenă este suficient de pur (are un conținut de numai 2,17% Zn), totuși, datorită pierderilor destul de mari de

Tabe'a 11

Rezultatele încercărilor de flotație diferențială cu amestec de galenă, blendă și cuarț

Nr. încerc.	Produse	Timp de colectare a conc. min	Greutatea produsului %	Conținut de Pb %	Conținut de Zn %	Extr. de Pb m_{Pb} %	Extr. de Zn m_{Zn} %
1	conc. Pb	6	22,12	47,30	2,17	74,20	3,76
	conc. Zn.	12	32,21	9,57	35,60	21,53	89,50
	steril	—	45,67	1,32	1,96	4,27	6,74
	alim.	—	100,00	14,12	12,80	100,00	100,00
2	conc. Pb	8	24,08	45,29	2,56	78,32	4,86
	conc. Zn.	12	31,86	7,62	35,54	17,40	88,80
	steril	—	44,06	1,40	1,90	4,28	6,34
	alim.	—	100,00	13,95	12,76	100,00	100,00
3	conc. Pb	10	25,72	46,25	2,84	84,85	5,61
	conc. Zn.	12	30,84	5,12	37,35	11,25	88,15
	steril	—	43,44	1,29	1,91	3,90	6,24
	alim.	—	100,00	14,01	13,02	100,00	100,00
4	conc. Pb	12	27,10	47,52	3,01	88,50	6,30
	conc. Zn	12	30,05	2,88	38,25	5,90	88,80
	steril	—	42,85	1,83	1,62	5,60	4,90
	alim.	—	100,00	14,60	12,95	100,00	100,00

Pb în concentratul de Zn (care mai conține 9,57% Pb), extracția de Pb din concentratul plumbos este scăzută (74,2%). Prelungind timpul de colectare a concentratului plumbos pînă la 12 min s-a obținut un concentrat de plumb destul de pur (mai conține 3,01% Zn), extracția de Pb fiind de 88,50%; concentratul de zinc nu mai conține în acest caz decît 2,88% Pb, iar extracția de Zn este de 88,8%.

Analiza granulometrică a concentratului plumbos, colectat timp de 12 min la flotația diferențială (tabela 12) arată că blenda care a flotat în concentratul plumbos, face parte, în mare măsură, din fracțiunea grobă (30—19μ).

Rezultă deci că în condiții de lucru specifice — stabilite în cadrul cercetărilor noastre—se poate realiza o separare suficient de bună între galena și blenda fin măcinate.

Obținerea unor extracții de metal corespunzătoare, în concentrate, este determinată de reglarea timpului de flotație a concentratului de galenă, putîndu-se realiza prin încercări—după cum s-a văzut—o durată optimă de flotare.

Tabela 12

Analiza granulometrică şi chimică a concentratului plumbos de la flotaţia diferenţială

Galenă	Clasa 30—13μ		Clasa 13—10μ		Clasa <10μ	
	%	Pb %	%	Pb %	%	Pb %
	41,4	54,76	28,2	40,12	30,4	43,75
Blendă	**Clasa 30—19μ**		**Clasa 19—15μ**		**Clasa <15μ**	
	%	Zn %	%	Zn %	%	Zn %
	41,4	5,07	28,2	1,61	30,4	1,50

Se observă, de asemenea, că separarea galenei de blendă s-a putut face fără folosirea de depresanţi pentru blendă. Încercările anterioare de flotaţie cu amestec de blendă şi cuarţ fin măcinate au arătat de altfel că blenda fin măcinată nu flotează numai cu adaos de xantat etilic de sodiu, fără să fie activată.

După cum a pus în evidenţă analiza granulometrică a concentratului plumbos de la flotaţia diferenţială, blenda prezentă în acest concentrat face parte în mare măsură din fracţiunea mai grobă (30 — 19μ). Deci obţinerea unei separări mai nete între galenă şi blendă este împiedicată de flotabilitatea mai ridicată a particulelor mai mari din blenda prezentă în tulbureală.

C. CERCETĂRI PRIVIND CINETICA FLOTAŢIEI MINEREURILOR FOARTE FIN MĂCINATE

Pentru a cunoaşte mai bine desfăşurarea procesului de flotaţie a particulelor fin măcinate de galenă şi blendă s-a cercetat variaţia principalilor indici ai flotaţiei în funcţie de durata procesului.

Ca urmare s-au executat atît cu amestec de galenă şi cuarţ cît şi cu amestec de blendă şi cuarţ, încercări de flotaţie — în condiţiile de lucru stabilite anterior — la care s-a colectat cîte un concentrat, timp de 3 minute. Concentratele colectate au fost apoi analizate din punct de vedere granulometric şi al conţinutului de metal. Rezultatele sînt date în tabelele 13 şi 14. În funcţie de extracţiile de metal realizate în timpul considerat s-au putut calcula coeficienţii K_x ai vitezei de flotaţie, folosind relaţia

$$m_x = 100\,\psi_x\,(1 - e^{-K_x t}), \qquad (1)$$

dată într-o lucrare anterioară [3] şi care exprimă extracţia de metal util m_x pentru o fracţiune granulometrică cu dimensiunea x în funcţie de timp. Cum pentru materialul cu care s-a lucrat se poate considera $\psi_x \cong 1$, prin colectarea unui singur concentrat, în timpul t, şi analizarea lui, se poate obţine valoarea coeficientului K_x cu formula:

$$K_x = \frac{\ln 100 - \ln(100 - m_x)}{t}, \qquad (2)$$

care rezultă din relaţia (1).

Tabela 13

Rezultatele analizelor granulometrice și chimice ale produselor de la flotația galenei din amestecul de galenă și cuarț

Produse	Greutatea produsului %	Analiza granulometrică și chimică a fracțiunilor					
			30 — 20 μ	20 — 13 μ	13 — 10 μ	< 10 μ	toată fracțiunea
Conc.	12,98	%	26,75	17,56	24,62	31,07	100,00
		%Pb	53,08	50,00	44,40	52,75	51,10
Steril	87,02	%	26,75	22,15	20,60	30,50	100,00
		%Pb	2,59	2,51	9,40	18,25	8,71
Alim.	100,00	%	26,75	21,53	21,14	30,58	100,00
		%Pb	9,30	7,45	14,62	22,74	14,23

Tabela 14

Rezultatele analizelor granulometrice și chimice ale produselor de la flotația blendei din amestecul de blendă și cuarț

Produse	Greutatea produsului %	Analiza granulometrică și chimică a fracțiunilor					
			30—19 μ	19—12,5 μ	12,5—10 μ	< 10 μ	toată fracțiunea
Conc.	15,45	%	23,40	15,70	22,45	38,45	100,00
		%Zn	37,15	35,90	29,70	39,90	36,70
Steril	84,55	%	24,10	19,15	21,70	35,05	100,00
		%Zn	2,36	2,50	9,71	16,32	8,77
Alim.	100,00	%	24,00	18,65	21,85	35,50	100,00
		%Zn	7,58	6,86	12,90	20,30	13,13

În scopul de a avea și pentru materialul sub formă de amestec un criteriu de apreciere analog cu cel determinat pentru fracțiunile granulometrice care îl compun (valorile lui K_x), pe baza faptului că coeficienții K_x reprezintă viteza inițială de flotație a diferitelor clase granulometrice, s-a calculat viteza inițială de flotație K a întregului material.

În acest scop s-a folosit formula stabilită de I. Huber Panu [3] pentru viteza de flotație w a unui minereu:

$$w = \frac{1}{100 \cdot a} \cdot \sum_{1}^{n} \psi_x a_x p_x K_x e^{-K_x t}. \qquad (3)$$

În această formulă :

a este procentul de metal util al minereului ;

a_x este procentul de metal util al fiecăreia dintre cele n clase granulometrice ale minereului ;

p_x este raportul în procente, dintre greutatea clasei granulometrice x și greutatea întregului minereu.

Făcînd în relația (3) $\psi_x = 1$ și $t = 0$, se obține viteza inițială de flotație

$$w_0 = K = \frac{1}{100\, a} \sum_1^n a_x\, p_x\, K_x. \qquad (4)$$

Cunoscînd că $a = 14{,}23\%$ Pb, la flotația amestecului de galenă și cuarț și $a = 13{,}13\%$ Zn la flotația amestecului de blendă și cuarț, iar conținuturile a_x și procentele p_x sînt
la flotația amestecului de galenă și cuarț :

Clasa μ	a_x %	p_x %
30—20	9,30	26,75
20—13	7,45	21,53
13—10	14,62	21,14
<10	22,74	30,58

la flotația amestecului de blendă și cuarț :

Clasa μ	a_x %	p_x %
30 —19	7,58	24,00
19 —12,5	6,86	18,65
12,5—10	12,90	21,85
<10	20,30	35,50

s-a calculat cu ajutorul formulelor (2) și (4) valorile coeficienților K pentru fiecare clasă granulometrică ca și pentru întregul material. Aceste valori sînt :

La flotația galenei din amestecul de galenă și cuarț :

Clasa μ	$10^3 K$
30—20	7,8
20—13	6,6
13—10	3,3
<10	2,0
Întreg materialul	3,7

La flotația blendei din amestecul de blendă și cuarț :

Clasa μ	10^3 K
30—19	7,38
19—12,5	6,37
12,5—10	2,70
<10	2,23
Întreg materialul	3,34

Pe baza coeficienților K_x s-au determinat cu ajutorul formulei (1) curbele $m_x = f(t)$, luînd pentru t diferite valori cuprinse între 30 și 600 s, ψ_x fiind egal cu 1. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelele 15 și 16 și în figurile 3 și 4.

Tabela 15

Valorile extracțiilor m_x calculate pentru fracțiunile granulometrice de la flotația galenei din amestecul de galenă și cuarț

Timp t s	Extracția de metal m_x %			
	cl. 30—20 μ	cl. 20—13 μ	cl. 13—10 μ	cl < 10 μ
30	20,86	17,96	9,51	5,82
60	37,37	32,69	18,12	11,30
120	60,78	54,70	32,96	21,33
180	75,80	69,95	45,70	30,30
360	93,97	90,69	69,88	51,32
600	99,07	98,09	86,46	69,88

Tabela 16

Valorile extracțiilor m_x calculate pentru fracțiunile granulometrice de la flotația blendei din amestecul de blendă și cuarț

Timp t s	Extracția de metal m_x %			
	cl. 30 — 19 μ	cl. 19 — 12,5 μ	cl. 12,5 — 10 μ	cl. < 10 μ
30	19,66	17,22	7,77	6,38
60	35,46	31,47	14,95	12,36
120	58,35	53,04	27,67	23,20
180	73,55	68,25	38,60	33,15
360	92,76	89,63	62,16	54,70
600	98,65	97,71	80,19	73,28

Pe baza acelorași valori ale coeficienților K_x s-au calculat și vitezele de flotație pentru diferitele fracțiuni granulometrice, folosind formula

$$w_x = \psi_x K_x e^{-K_x t} \qquad (5)$$

în care $\psi_x = 1$. Valorile obținute sînt arătate în tabelele 17 și 18. În figurile 5 și 6 sînt trasate curbele $w_x = f(t)$.

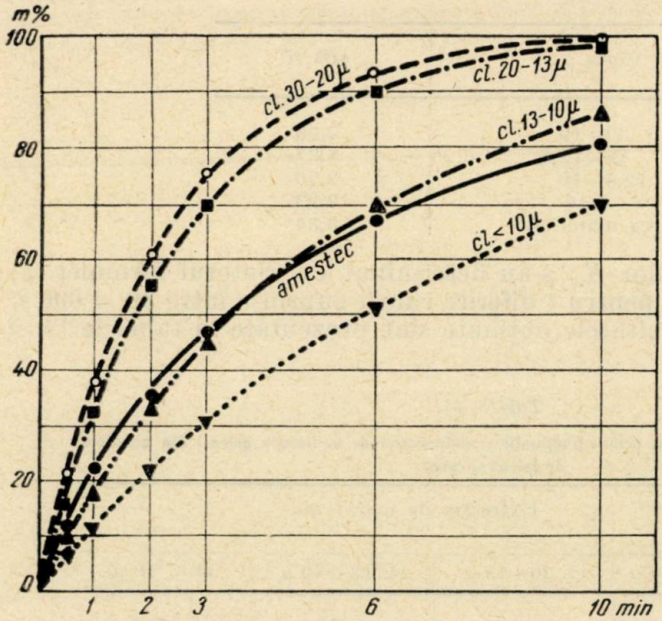


Fig. 3. — Extracţiile de metal *m*, în funcţie de timp (flotaţia galenei din amestecul de galenă cu cuarţ).

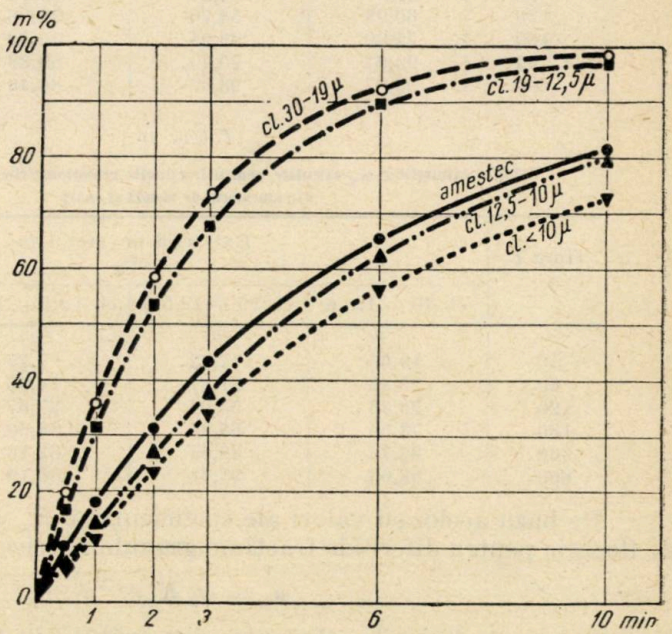


Fig. 4. — Extracţiile de metal *m*, în funcţie de timp (flotaţia blendei din amestecul de blendă cu cuarţ).

Tabela 17

Valorile vitezelor de flotație w_x calculate pentru fracțiunile granulometrice de la flotația galenei din amestecul de galenă și cuarț

Timp t s	Viteza de flotație w_x %/s			
	cl. 30—20 μ	cl. 20—13 μ	cl. 13—10 μ	cl. < 10 μ
30	0,616	0,541	0,298	0,188
60	0,488	0,444	0,269	0,177
120	0,305	0,298	0,221	0,157
180	0,191	0,199	0,180	0,139
360	0,046	0,061	0,099	0,097
600	0,0071	0,012	0,044	0,060

Tabela 18

Valorile vitezelor de flotație w_x calculate pentru fracțiunile granulometrice de la flotația galenei din amestecul de blendă și cuarț

Timp t s	Viteza de flotație w_x %/s			
	cl. 30—19 μ	cl. 19—12,5 μ	cl. 12,5—10 μ	cl < 10 μ
30	0,586	0,521	0,248	0,205
60	0,470	0,431	0,229	0,192
120	0,303	0,295	0,193	0,168
180	0,195	0,202	0,166	0,148
360	0,052	0,064	0,102	0,099
600	0,0096	0,013	0,053	0,058

Pentru a pune în evidență comportarea la flotație a întregului material, comparativ cu comportarea diferitelor clase granulometrice care îl compun, s-au calculat valorile extracției de metal m pentru întregul material folosind formula stabilită într-o lucrare anterioară [3]

$$m = \frac{1}{100\ a} \sum_{1}^{n} a_x p_x m_x, \tag{6}$$

în care a, a_x și p_x au semnificațiile și valorile arătate mai înainte, iar m_x sînt extracțiile de metal determinate pentru fiecare clasă granulometrică cu formula (1).

Luînd pentru a, a_x și p_x aceleași valori de mai sus, s-au calculat și vitezele de flotație pentru întregul material, folosind formula (3) care se mai poate scrie sub forma :

$$w = \frac{1}{100\ a} \sum_{1}^{n} a_x p_x w_x, \tag{7}$$

în care w_x reprezintă vitezele de flotație ale diferitelor fracțiuni granulometrice determinate cu formula (5). Valorile astfel obținute sînt arătate în tabelele 19 și 20. În figurile 3,4,5 și 6 sînt reprezentate grafic și curbele $m = f\ (t)$ și $w = f\,(t)$.

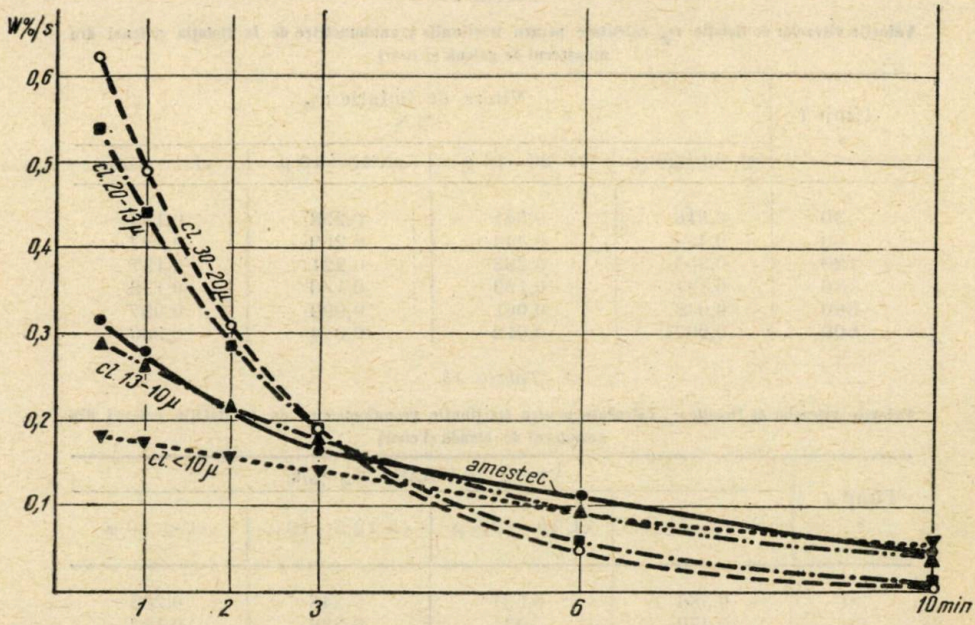


Fig. 5. — Vitezele de flotaţie w, în funcţie de timp (flotaţia galenei din amestecul de galenă cu cuarţ).

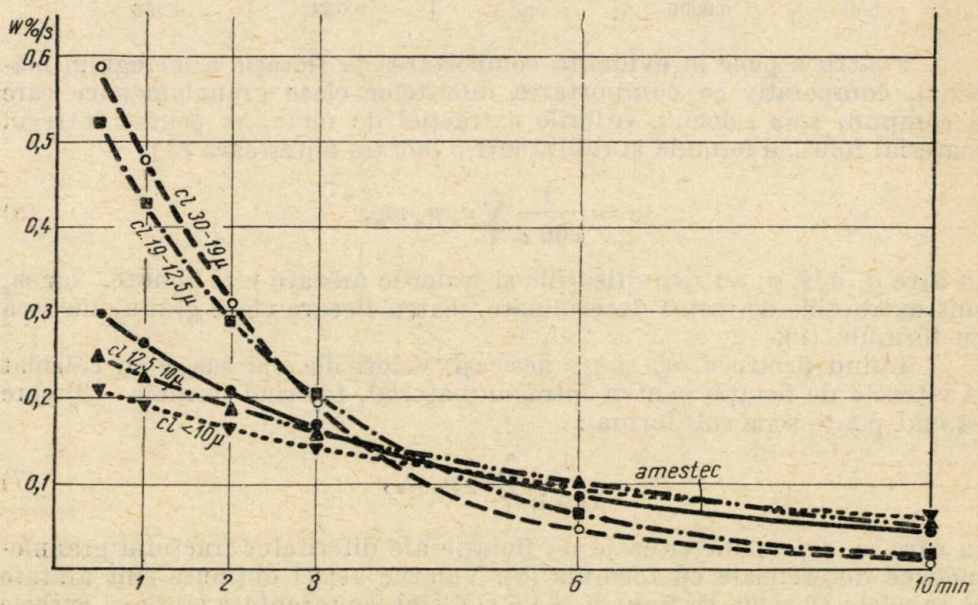


Fig. 6. — Vitezele de flotaţie w, în funcţie de timp (flotaţia blendei din amestecul de blendă cu cuarţ).

Analizînd valorile calculate și prezentate în tabelele 15—20, precum și diagramele din figurile 3—6 trasate pe baza acestor valori, se pot trage următoarele concluzii:

— La flotația minereurilor fin măcinate diferitele clase granulometrice care intră în componența lor se comportă în mod diferit. Astfel cu cît este vorba de clase granulometrice de dimensiuni mai fine cu atît

Tabela 19

Valorile m și w calculate pentru materialul întreg la flotația galenei din amestecul de galenă și cuarț

Timp t s	Extr. de metal m %	Viteza de flotație w %/s
30	10,60	0,318
60	19,65	0,280
120	33,25	0,215
180	46,75	0,164
360	67,10	0,119
600	81,00	0,042

se constată la flotația lor valori mai mici ale coeficientului vitezei de flotație și deci ale vitezei de flotație precum și ale extracției de metal care se obține într-un anumit timp.

— Se observă că în special clasa $< 10\mu$ prezintă proprietăți de flotație inferioare celorlalte clase granulometrice (valori ale indicilor K, m și w sensibil mai mici decît cele corespunzătoare celorlalte clase). Rezultă

Tabela 20

Valorile m și w calculate pentru materialul întreg la flotația blendei din amestecul de blendă și cuarț

Timp t s	Extr. de metal m %	Viteza de flotație w %/s
30	9,60	0,299
60	18,10	0,262
120	31,90	0,204
180	43,30	0,164
360	65,15	0,091
600	81,40	0,046

deci că flotația minereurilor fin măcinate este îngreunată mai ales din cauza prezenței claselor foarte fine ($< 10\mu$).

Așa cum s-a pus în evidență în alte lucrări [4], [5], în cazul flotației unui minereu cu particule de mărime obișnuită în flotație, fracțiunea $< 60\ \mu$, — fracțiunea fină în acele condiții — flotează mult mai slab decît fracțiunile mai mari prezente în minereu. În cazul flotației minereului $< 30\ \mu$, aplicarea condițiilor obișnuite de flotație duce la obținerea de rezultate extrem de slabe.

Prin aplicarea unor condiții adecvate, diferite de cele caracteristice flotației obișnuite, s-a reușit să se obțină o selectivitate bună și în general

rezultate mulţumitoare şi în cazul flotaţiei minereului $< 30\mu$. Dar chiar în aceste condiţii — aşa cum s-a constatat — fracţiunea $< 10\mu$ flotează nesatisfăcător, fiind aceea care îngreunează flotaţia întregului material.

Pentru a putea trage unele concluzii asupra desfăşurării în timp a procesului de flotaţie diferenţială galenă-blendă, s-au executat încercări de flotaţie diferenţială — în condiţiile optime stabilite — la care s-a colectat concentratul de galenă timp de 3 minute. Acest concentrat a fost apoi analizat din punct de vedere granulometric şi al conţinutului de Pb şi Zn. Rezultatele obţinute sînt date în tabela 21.

Tabela 21

Rezultatele analizelor granulometrice şi chimice ale produselor de la flotaţia galenei din amestecul de galenă, blendă şi cuarţ

Produse	Greutatea produsului %	Analiza granulometrică şi chimică a fracţiunilor				
			30—13 μ	13—10 μ	$< 10\ \mu$	toată fracţiunea
Conc. galenă	13,26	%	47,30	21,65	31,05	100,00
		%Pb	52,00	44,85	53,00	50,75
Steril	86,74	%	50,30	18,95	30,75	100,00
		%Pb	2,36	10,14	18,10	8,62
Alim.	100,00	%	49,96	19,35	30,69	100,00
		%Pb	8,60	15,10	22,77	14,20
			30—19μ	19—15μ	$<15\mu$	toată fracţiunea
Conc. galenă	13,26	%	47,30	21,65	31,05	100,00
		%Zn	7,56	3,70	0,96	4,70
Steril	86,74	%	50,30	18,95	30,75	100,00
		%Zn	7,87	18,58	21,70	14,35
Alim.	100,00	%	49,96	19,35	30,69	100,00
		%Zn	7,82	16,87	19,40	13,06

În funcţie de extracţiile de metal realizate în timpul considerat în concentratul plumbos — atît pentru Pb cît şi pentru Zn —, s-au calculat cu ajutorul formulei (2) coeficienţii vitezei de flotaţie K_z corespunzători diverselor clase granulometrice. De asemenea, folosind formula (4) s-a

calculat viteza inițială de flotație K corespunzătoare întregii cantități de galenă și respectiv de blendă din minereu, în timpul flotației concentratului plumbos.

Valorile a, a_x și p_x care intervin în formula (4) sînt:

Pentru galenă

$a = 14{,}20\%$ Pb

Clasa μ	a_x %	p_x %
30—13	8,60	49,96
13—10	15,10	19,35
<10	22,77	30,69

Pentru blendă

$a = 13{,}06\%$ Zn

Clasa μ	a_x %	p_x %
30—19	7,82	49,96
19—15	16,87	19,35
<15	19,40	30,69

Valorile coeficienților K astfel calculate sînt:

Pentru galenă

Clasa μ	10^3K
30—13	7,9
13—10	3,2
<10	2,0
Întreg materialul	4,0

Pentru blendă

Clasa μ	10^3K
30—19	0,72
19—15	0,18
<15	0,036
Întreg materialul	0,26

Se vede astfel că există diferențe apreciabile între coeficienții vitezei de flotație K corespunzători diferitelor clase granulometrice de galenă pe de o parte și cei corespunzători unor clase granulometrice de blendă apropiate ca mărime, pe de altă parte, în sensul că coeficienții K pentru blendă prezintă valori mult mai mici. Coeficientul K_x are valorile cele mai mici în cazul clasei < 15 μ de la blendă, ceea ce explică

faptul că în concentratul plumbos flotează mai ales blenda din fracţiunea mai grobă (30—19 μ).

Luînd în considerare întregul material se vede că, în condiţiile de flotaţie în care s-a lucrat, s-a reuşit să se realizeze o flotabilitate relativă a galenei faţă de blendă ce poate fi apreciată prin raportul

$$\frac{K_{\text{galenă}}}{K_{\text{blendă}}} = \frac{4}{0{,}26} = 15{,}4,$$

care arată că galena are o flotabilitate de circa 15 ori mai ridicată decît a blendei.

Examinînd valorile coeficienţilor vitezei de flotaţie K, ale diferitelor clase granulometrice, precum şi ale întregului material, determinate atît la flotaţia galenei din amestecul de galenă şi cuarţ, cît şi la flotaţia galenei din amestecul de galenă, blendă şi cuarţ, se observă că în cele două cazuri aceste valori — pentru clasele apropiate — diferă foarte puţin între ele. Tragem concluzia că — regimul de reactivi fiind acelaşi — prezenţa blendei în tulbureală nu a influenţat sensibil flotaţia galenei.

Tabela 22

Valorile extracţiilor m_x calculate pentru fracţiunile granulometrice de la flotaţia galenei din amestecul de galenă, blendă şi cuarţ

Timp t s	Extracţia de metal m_x %		
	cl. 30—13 μ	cl. 13—10 μ	cl. < 10 μ
30	21,10	9,15	5,82
60	37,74	17,46	11,30
120	61,24	31,88	21,33
180	76,00	44,00	31,15
360	94,17	68,39	51,32
600	99,12	85,32	69,88

Tabela 23

Valorile vitezelor de flotaţie w_x calculate pentru fracţiunile granulometrice de la flotaţia galenei din amestecul de galenă, blendă şi cuarţ

Timp t s	Viteza de flotaţie w_x %/s		
	cl. 30—13 μ	cl. 13—10 μ	cl. < 10 μ
30	0,616	0,290	0,188
60	0,491	0,264	0,177
120	0,305	0,217	0,157
180	0,190	0,179	0,139
360	0,0458	0,101	0,097
600	0,0068	0,046	0,060

Pe baza valorilor coeficienţilor de flotaţie K corespunzători pentru galenă s-au determinat cu ajutorul formulelor (1) şi (5) curbele $m_x = f(t)$ şi respectiv $w_x = f(t)$. Valorile obţinute sînt prezentate în tabelele 22 şi 23 iar curbele sînt trasate în figurile 7 şi 8. Folosind apoi formulele (6)

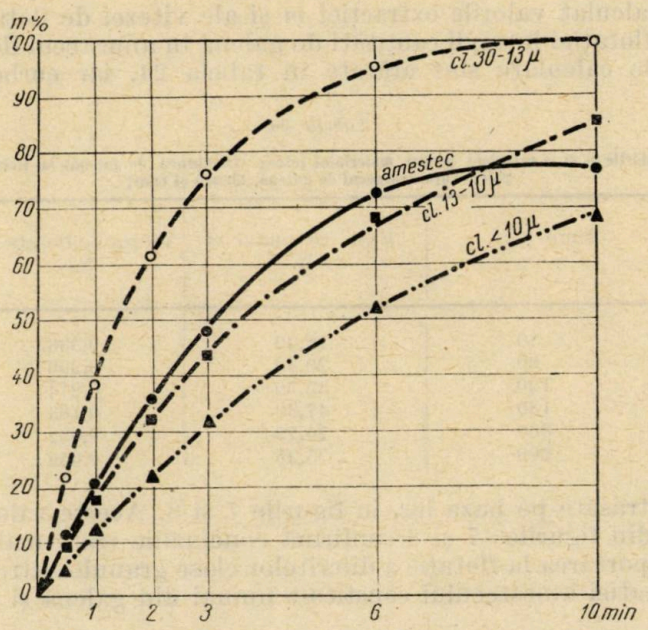


Fig. 7. — Extracţiile de metal m, în funcţie de timp (flotaţia galenei din amestecul galenă-blendă-cuarţ).

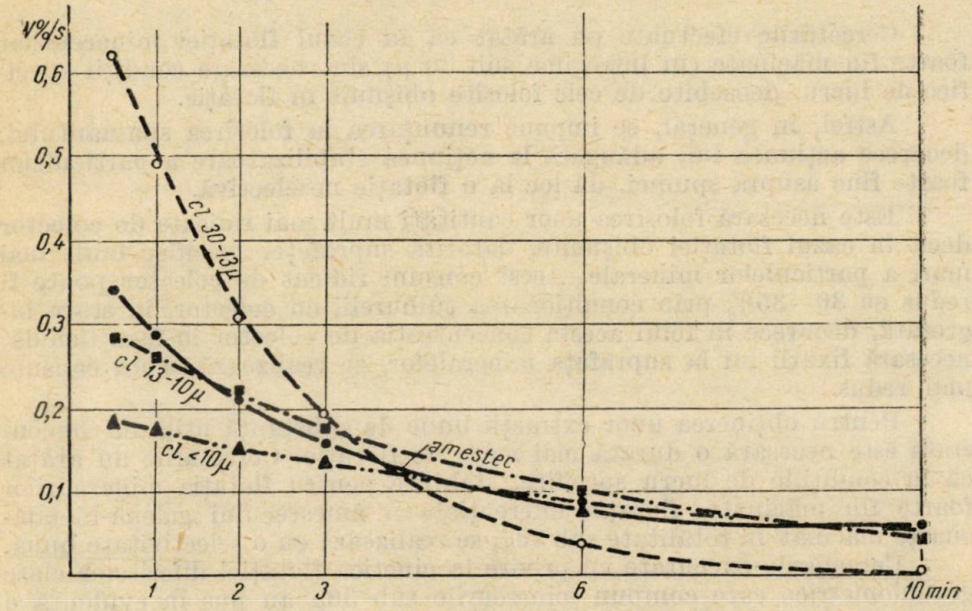


Fig. 8. — Vitezele de flotaţie w, în funcţie de timp (flotaţia galenei din amestecul galenă-blendă-cuarţ).

şi (7) s-au calculat valorile extracţiei m şi ale vitezei de flotaţie w corespunzătoare flotaţiei întregii cantităţi de galenă în amestecul flotat.

Valorile calculate sînt arătate în tabela 24, iar curbele $m = f(t)$

Tabela 24

Valorile m şi w calculate pentru materialul întreg (fracţiunea de galenă) la flotaţia galenei din amestecul de galenă, blendă şi cuarţ

Timp t s	Extr. de metal m %	Viteza de flotaţie w %/s
30	11,20	0,338
60	20,80	0,290
120	35,50	0,214
180	47,30	0,163
360	70,75	0,082
600	75,25	0,059

şi $w = f(t)$ trasate pe baza lor, în figurile 7 şi 8. Aceste valori precum şi diagramele din figurile 7 şi 8 confirmă concluziile trase mai înainte privitor la comportarea la flotaţie a diferitelor clase granulometrice de galenă, în cazul flotaţiei amestecului constituit numai din galenă şi cuarţ.

D. CONCLUZII

Cercetările efectuate au arătat că în cazul flotaţiei minereurilor foarte fin măcinate (în întregime sub 30 μ) sînt necesare condiţii specifice de lucru, deosebite de cele folosite obişnuit în flotaţie.

Astfel, în general, se impune renunţarea la folosirea spumantului, deoarece acţiunea lui, adăugată la acţiunea stabilizatoare a particulelor foarte fine asupra spumei, dă loc la o flotaţie neselectivă.

Este necesară folosirea unor cantităţi mult mai ridicate de colector decît în cazul flotaţiei obişnuite, datorită suprafeţei specifice mult mai mari a particulelor minerale. Acest consum ridicat de colector poate fi redus cu 30—35% prin condiţionarea tulburelii cu colector, în stare îngroşată, deoarece în felul acesta concentraţia de colector în faza lichidă, necesară fixării lui la suprafaţa mineralelor, se realizează la un consum mai redus.

Pentru obţinerea unor extracţii bune de substanţă utilă în concentrate este necesară o durată mai mare de flotaţie. Cercetările au arătat că în condiţiile de lucru specifice, stabilite pentru flotaţia minereurilor foarte fin măcinate, flotaţia diferenţială a amestecului galenă-blendă-cuarţ, măcinat în totalitate sub 30μ, se realizează cu o selectivitate bună.

Cercetările executate cu privire la cinetica flotaţiei diferitelor clase granulometrice care compun minereurile sub 30μ au pus în evidenţă o scădere a flotabilităţii mineralelor odată cu scăderea dimensiunilor particulelor. Astfel, s-a arătat că cu cît este vorba de clase granulometrice

de dimensiuni mai fine, cu atît se constată la flotația lor valori mai mici ale coeficientului vitezei de flotație și deci ale vitezei de flotație precum și ale extracției de metal care se obține într-un anumit timp. S-a constatat că în special clasa $< 10\mu$ prezintă proprietăți de flotație inferioare celorlalte clase granulometrice.

Primită la redacție la data de 2 februarie 1962

К ВОПРОСУ ФЛОТАЦИИ ТОНКОИЗМЕЛЬЧЕННЫХ РУД

РЕЗЮМЕ

Вопрос флотации тонкоизмельченных руд приобретает особую важность в связи с всевозрастающей необходимостью в переработке залежей, в которых минералы находятся в состоянии очень тонкого прорастания.

В работе представлены результаты исследований, в которых преследовалось, с одной стороны, определить оптимальные условия для флотации тонкоизмельченных руд, и, с другой стороны, изучить кинетику флотации подобных руд.

Опыты проводились с полностью обнаженным материалом, а именно с синтетическими смесями, состоящими из двух и трех минералов, тонкости помола ниже 30 μ.

Результаты опытов показали, что при флотации руд, находящихся в состоянии высокой дисперсности, необходимы специфические условия работы, отличные от обычно применяемых при флотации.

Таким образом, необходимо отказаться вообще от применения вспенивателя, так как его действие, наложенное на действие очень тонких частиц, которые стабилизируют пену, ведет к неселективности флотации. Необходимо применить повышенное, по сравнению с обычной флотацией, количество коллектора из-за более высокой удельной поверхности минеральных частиц. Этот повышенный расход коллектора может быть снижен на 30—35% путем доводки коллектором пульпы в сгущенном виде, так как таким методом в жидкой базе концентрация коллектора, необходимая для его фиксации на поверхности минералов, достигается и при меньших его добавках.

Для достижения хорошего выхода полезного минерала необходима более длительная флотация. Опыты показали, что дифференциальная флотация смеси галенит-сфалерит-кварц, измельченной полностью ниже 30 μ, осуществляется с хорошей селективностью при специфических условиях работы, установленных для флотации тонкоизмельченных руд.

Были также проведены опыты для изучения кинетики флотации различных гранулометрических классов, входящих в состав руд, измельченных ниже 30 μ, с которыми велась работа.

Применяя некоторые уравнения, описывающие кинетику флотации, выведенные Хубером Пану в предыдущих работах, было по-

казано, что флотируемость минералов понижается с уменьшением размеров частиц. Так, было доказано, что по мере уменьшения размеров флотируемых частиц при их флотации наблюдаются более низкие значения коэффициента скорости флотации и, следовательно, и скорости флотации, а также выхода металла за определенный отрезок времени. Было установлено, что особенно класс $< 10\ \mu$ обладает флотационными свойствами, пониженными, по сравнению с остальными гранулометрическими классами.

В работе представлены некоторые теоретические соображения относительно флотации очень тонкоизмельченных руд. На этих соображениях основан выбор специфических условий флотаций для подобных руд, и они же объясняют полученные экспериментальные факты.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Изменение извлечения металла m при флотации галенита из смеси галенита с кварцем в зависимости от:
а) расхода ксантогената (доводка в разбавленной пульпе),
б) расхода ксантогената (доводка в сгущенной пульпе),
в) продолжительности доводки ксантогената,
г) продолжительности коллектирования концентрата.

Рис. 2. — Изменение извлечения металла m при флотации сфалерита из смеси сфалерита с кварцем в зависимости от:
а) расхода $CuSO_4$,
б) продолжительности кондиционирования $CuSO_4$,
в) расхода ксантогената (кондиционирование в сгущенной пульпе),
г) продолжительности кондиционирования ксантогената,
д) продолжительности коллектирования концентрата.

Рис. 3. — Извлечение металла m в зависимости от времени (флотация галенита из смеси галенита с кварцем).

Рис. 4. — Извлечение металла m в зависимости от времени (флотация сфалерита из смеси сфалерита с кварцем).

Рис. 5. — Скорость флотации w в зависимости от времени (флотация галенита из смеси галенита с кварцем).

Рис. 6. — Скорость флотации w в зависимости от времени (флотация сфалерита из смеси сфалерита с кварцем).

Рис. 7. — Извлечение металла m в зависимости от времени (флотация галенита из смеси галенит-сфалерит-кварц).

Рис. 8. — Скорость флотации w в зависимости от времени (флотация галенита из смеси галенит-сфалерит-кварц).

CONTRIBUTIONS À L'ÉTUDE DE LA FLOTTATION DES MINERAIS TRÈS FINEMENT BROYÉS

RÉSUMÉ

Le problème de la flottation des minerais très finement broyés présente une importance particulière par suite de la nécessité, de plus en plus grande, de mettre en valeur les gisements de substances minérales comprenant des associations très avancées.

Les auteurs présentent les recherches qui ont poursuivi, d'une part, la détermination des conditions de flottation des minerais très finement broyés et, d'autre part, l'étude, au point de vue cinétique, de leur comportement pendant la flottation.

Les études ont été exécutées avec des matériels complètement désassociés, à savoir avec des mélanges synthétiques formés de 2 et 3 minéraux complètement broyés en dessous de 30 μ.

Les résultats des recherches ont montré que la flottation des minerais à l'état de dispersion avancée exige des conditions de travail spécifiques, différentes de celles utilisées habituellement pour la flottation.

Ainsi, il faut généralement renoncer à l'utilisation d'écumant, car son action, s'ajoutant à l'action stabilisatrice des particules très fines sur l'écume, produit une flottation non sélective. Il faut utiliser une quantité beaucoup plus forte de collecteur que dans le cas de la flottation ordinaire, par suite de la surface spécifique beaucoup plus élevée des particules minérales. Cette consommation importante de collecteur peut être réduite de 30—35% par le conditionnement de la pulpe à l'état épaissi, avec le collecteur, car ainsi la concentration du collecteur dans la phase liquide, nécessaire à sa fixation à la surface des minéraux, peut être obtenue par une consommation plus réduite.

Pour obtenir de bonnes extractions de matière utile dans des concentrés, il faut une durée de flottation plus grande. Les recherches ont montré que, dans les conditions spécifiques de travail établies pour la flottation des minerais très finement broyés, la flottation différentielle du mélange galène-blende-quartz, complètement broyé en dessous de 30 μ, est réalisée avec une bonne sélectivité.

Les auteurs ont également exécuté des recherches au sujet de la cinétique de la flottation de différentes classes granulométriques entrant dans la composition des minerais broyés en dessous de 30 μ avec lesquels ils ont travaillé.

Appliquant des équations concernant la cinétique de la flottation établies par I. Huber Panu dans des travaux antérieurs, ils ont pu mettre en évidence une diminution de la flottabilité des minéraux avec la diminution des dimensions des particules. De sorte qu'ils ont montré que plus les dimensions des classes granulométriques sont fines, plus à leur flottation l'on obtient des valeurs plus faibles du coefficient de la vitesse de flottation et donc de la vittesse de flottation, ainsi que de l'extraction de métaux dans un temps donné. Ils ont constaté que c'est spécialement la classe $< 10\ \mu$ qui présente des propriétés de flottation inférieures aux autres classes granulométriques.

Dans leur travail, ils formulent des considérations théoriques au sujet de la flottation des minerais très finement broyés, sur lesquelles est fondée la détermination des conditions spécifiques de flottation, exigées pour cette sorte de minerais et qui expliquent les constatations résultant des recherches expérimentales.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Variation de l'extraction de métal *m* à la flottation de la galène du mélange de galène et quartz, en fonction :

a) de la consommation de xanthate (conditionnement dans une pulpe diluée) ; *b*) de la consommation de xanthate (conditionnement dans une pulpe épaissie) ; *c*) de la durée de conditionnement du xanthate ; *d*) de la durée de collection du concentré.

Fig. 2. — Variation de l'extraction de métal *m* à la flottation de la blende du mélange de blende et quartz, en fonction :

a) de la consommation de $CuSO_4$; *b*) de la durée de conditionnement du $CuSO_4$; *c*) de la consommation de xanthate (conditionné dans une pulpe épaissie) ; *d*) de la durée de conditionnement de xanthate ; *e*) de la durée de collection du concentré.

Fig. 3. — Extractions de métal *m*, en fonction du temps (flottation de la galène du mélange de galène et quartz).

Fig. 4. — Extractions de métal *m*, en fonction du temps (flottation de la blende du mélange de blende et quartz).

Fig. 5. — Vitesses de flottation *w*, en fonction du temps (flottation de la galène du mélange de galène et quartz).

Fig. 6. — Vitesses de flottation *w*, en fonction du temps (flottation de la blende du mélange de blende et quartz).

Fig. 7. — Extractions de métal *m*, en fonction du temps (flottation de la galène du mélange galène-blende-quartz).

Fig. 8. — Vitesses de flottation *w*, en fonction du temps (flottation de la galène du mélange galène-blende-quartz).

BIBLIOGRAFIE

1. A. M. GAUDIN, *Flotation*, Mc Graw-Hill Book Company, Inc., 1957.
2. K. WOLLERS, Bergbauwissenschaften, *12*, 380—384 (1958).
3. I. HUBER PANU, Comunicările Acad. R.P.R., **VI**, *1*, 115—122 (1956).
4. I. HUBER PANU, BUJOR GEORGESCU, Studii şi cercetări de metalurgie, **I**, *1*, 150—172 (1956).
5. I. HUBER PANU, BUJOR GEORGESCU, Studii şi cercetări de metalurgie, **IV**, *2*, 201—228 (1959).

STUDIUL INTERACŢIUNII REACTIVILOR CU MINERALELE ÎN PROCESUL DE FLOTAŢIE FOLOSIND METODA POTENŢIOMETRICĂ

DE

MIRCEA GURAN

Dezvoltarea multilaterală a economiei şi în special a industriei în patria noastră pune în faţa specialiştilor din toate domeniile de activitate probleme noi legate de calitatea produselor şi reducerea preţului de cost. Aplicînd tehnica nouă, se realizează întotdeauna o economie de timp, de materiale şi o creştere a preciziei de lucru.

În domeniul preparării substanţelor minerale utile, aşa cum a arătat practica, metoda îmbogăţirii prin flotaţie este universală, cea care ocupă din punct de vedere procentual primul loc dintre toate metodele folosite pînă în prezent şi care ridică în acelaşi timp şi cele mai complicate probleme de ordin teoretic şi practic.

Factorul cel mai important, care încă nu este pe deplin cunoscut şi căruia i s-a acordat cel mai mult timp, mijloace şi atenţie, este interacţiunea reactivilor folosiţi în proces cu suprafaţa particulelor minerale utile [1], [2], [3].

Fenomenele de suprafaţă de adsorbţie şi desorbţie a reactivilor joacă rolul primordial, întrucît de ele sînt legaţi toţi ceilalţi factori de extracţie şi selectivitate [4], [5].

Studiul problemelor legate de aceste fenomene, se impune cu atît mai mult cu cît condiţiile actuale de prezentare şi de exploatare a zăcămintelor (conţinuturi reduse şi exploatare mecanizată) cer în mod imperios aceasta pentru obţinerea unor randamente maxime la un preţ de cost mai redus.

Cercetările clasice folosite pînă în prezent pentru studiul procesului de flotaţie, cu metodele bazate în primul rînd pe noţiuni despre compoziţia mineralogică şi cu metode de chimie analitică, devin necorespunzătoare în cazul de faţă întrucît aici problema principală o constituie

studierea straturilor (a filmelor) de minerale, în urma interacțiunii cu reactivii.

Pentru studiul adsorbției și desorbției reactivilor la suprafața particulelor minerale în procesul de flotație (natura și structura filmelor formate și stabilitatea lor prin interpretarea energiei libere de legătură, activitatea și selectivitatea reactivilor sau cinetica lor de adsorbție și desorbție, influența temperaturii și altor ioni din tulbureală etc.), se folosesc în ultimul timp metode moderne fizico-chimice cum sînt : metoda potențiometrică, radiometrică și autoradiografică cu *atomi marcați*, spectroscopică în infraroșu, roentgenografică și electronografică [6].

În lucrarea de față, sînt prezentate date teoretice și experimentale efectuate cu metoda potențiometrică la Institutul de metale neferoase din Moscova [9].

Metoda potențiometrică, folosită de mult timp în diverse ramuri ale tehnicii și în special în electrochimie și chimie-fizică, este o metodă clasică cu ajutorul căreia și cercetătorii din domeniul preparării substanțelor minerale utile, au clarificat și pus bazele multor probleme teoretice și practice legate de procesul flotației. În ultimul timp datorită dezvoltării electronicii, a potențiometrelor electronice, cu ajutorul cărora pot fi obținute date mai precise, potențiometria a devenit o metodă modernă în cercetarea proceselor de flotație și în special a interacțiunii dintre reactivi și suprafața particulelor minerale utile.

Metoda se bazează pe dependența potențialului de electrod în funcție de concentrația ionilor reactivului urmărit din soluție.

Literatura de specialitate arată că *potențial de electrod* se numește diferența de potențial dintre un electrod și electrolit. Diferența de potențial care ia naștere între un metal și o soluție care conține ionii acestui metal, adică potențialul de electrod, se datorește faptului că potențialul chimic al ionilor metalici în soluție este diferit de cel din metal [7].

Ionii metalici trec din faza în care potențialul lor chimic este mai mare în faza în care potențialul lor chimic este mai mic. Dacă de exemplu, potențialul chimic al ionilor metalici de Cu este mai mare în electrod decît în soluție de xantat, ionii de Cu trec din metal în soluție după ecuația

$$Cu \longrightarrow Cu^{+} + e$$

Astfel, fiindcă electronul e, nu poate trece în soluție, face ca metalul să rămînă încărcat cu o sarcină negativă ce atrage ionii cu sarcină pozitivă din soluție spre suprafața metalului.

În consecință, la limita dintre cele două faze, se formează un *strat dublu electric*, comparabil cu un condensator de dimensiuni moleculare (fig. 1). Diferența de potențial care apare în stratul dublu electric atinge o anumită valoare și împiedică dizolvarea mai departe a metalului stabilindu-se un echilibru.

Stratul dublu electric se poate forma și cu semn contrar în funcție de natura și concentrația ionilor din soluție.

Grosimea stratului dublu electric nu poate depăși grosimea unui monostrat format din ionii ce se adsorb și care pot avea dimensiuni dife-

rite. Maximum poate ajunge la 3 Å, pentru ionii hidrocarburilor cu catene lungi.

Stratul de difuzie alăturat are o grosime mult mai mare și crește cu diluția soluției. Literatura indică că el poate varia de la 3 Å pînă la 3000 Å pentru soluții care se apropie de apa distilată.

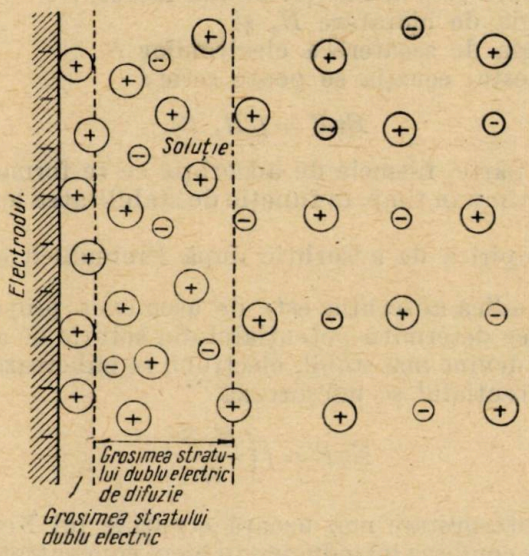


Fig. 1. — Stratul dublu electric în jurul electrodului.

Dacă electrodul se găsește într-o soluție saturată cu una din sărurile sale, în acest caz potențialul de electrod este determinat de concentrația anionilor din soluție, întrucît concentrația cationilor este la rîndul ei funcție de concentrația anionilor conform relației

$$C_K = \frac{L}{C_A},$$

unde L = produsul de solubilitate al compusului $C_A \cdot C_K$ = const.

În acest caz, ecuația clasică a lui Nernst care exprimă valoarea potențialului de electrod în funcție de concentrația ionilor din soluție, ia următoarea formă :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln L - \frac{RT}{nF} \ln C_A$$

și dacă înlocuim

$$E_0 + \frac{RT}{nF} \ln L = A \text{ și}$$

$$2{,}038 \frac{RT}{nF} = B$$

obținem :

$$E = A - B \log C_A.$$

În cercetările moderne, pentru mai multă apropiere de fenomen și o interpretare justă a procesului, conform indicațiilor lui Izgarîșev [8] potențialul ce apare este în funcție de doi factori :

— de energia de hidratare H, și

— de energia de scoatere a electronilor S.

În felul acesta, ecuația se poate scrie :

$$EnF = f(H, S).$$

Pe de altă parte, filemele de adsorbție ce se formează la suprafață, pot schimba din timp în timp, în funcție de stabilitatea lor, valoarea potențialului [10].

Ecuația empirică de adsorbție după Freundlich este :

$G = KC^{\frac{1}{n}}$, adică adsorbția este de asemenea proporțională cu concentrația ionilor ce determină potențialul din soluție de aceea cu creșterea adsorbției filmul devine mai stabil, electronii se eliberează din ce în ce mai anevoios, iar potențialul se micșorează

$$EnF = f\left(\frac{H, S}{G}\right).$$

Pentru o interpretare mai ușoară ecuațiile lui Nerust cu cea a lui Freundlich se pot combina introducînd în locul concentrației C_A, logaritmul adsorbției G, iar în final calculele se fac introducînd noțiunea de energie liberă :

$$\Delta F^0_{298} = nFE_0 = - RT \log K \text{ (kcal/g.mol.)}$$

Funcția de energie liberă introdusă de Helmholtz reprezintă lucrul mecanic efectuat de orice proces ciclic izoterm reversibil.

Notațiile din formulele folosite au următoarele semnificații :

ΔF^0_{298} = variația energiei libere standard la temperatura de 25°C ;
G = adsorbția,
n = valența ionilor,
F = numărul lui Faraday,
E = diferența de potențial dintre electrozi,
E^0 = potențialul standard,
R = constanta gazelor,
T = temperatura absolută,
K = constanta de echilibru a reacțiilor ce au loc,
L = produsul de solubilitate
C_A = concentrația anionilor,
C_K = concentrația cationilor,
2,3028 = numărul de trecere de la logaritmii naturali la zecimali.

În cazul studiului adsorbției și desorbției reactivilor, metoda folosește ca electrod indicator, un electrod format dintr-un cristal, un eșantion cît mai curat din minereul ce se studiază.

Aparatura folosită este următoarea:

— electrodul indicator, se confecționează de către cercetător dintr-un eșantion al minereului ce se studiază (fig. 2),

— electrodul standard de calomel (fig. 3),

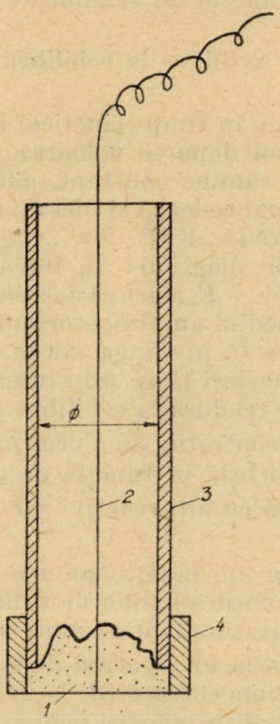


Fig. 2. — Electrodul indicator.

1 — Mineral de Pb.S, *2* — Conductor de Cu, *3* — Tub de sticlă cu ∅ 15÷35 mm, *4* — Ciment folosit în stomatologie sau parafină.

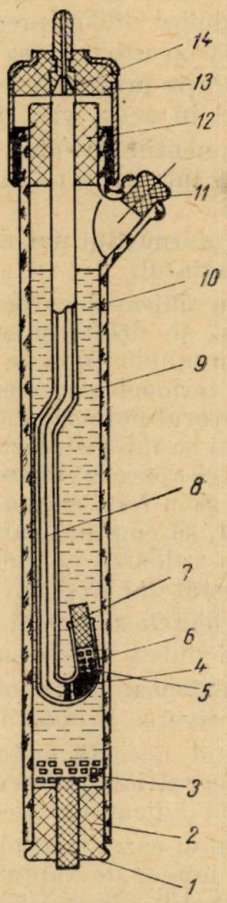


Fig. 3. — Electrodul de calomel.

1 — Tampon de asbest, *2* — Dop de cauciuc, *3*—*6* — Cristale de KCl, *4*—Mercur, *5*—Amalgam de Hg_2Cl_2, *7* — Tampon de vată, *8* — Conductor de cupru, *9* — Tub de sticlă interior, *10* — Soluție saturată de KCl. *11* — *12* Dopuri de cauciuc, *13* — Dop de închidere, *14* — Capul de contact.

— un potențiometru electronic automat cu rezistență mare de tipul „EPP—09" sau fără înregistrare de tipul „PPTV—11" cu galvanometru cu oglindă și

— un agitator cu turație constantă.

Modul de lucru :

Mai întîi se pregăteşte electrodul indicator conform figurii 2 şi se lustruieşte bine partea din afară pe care se face adsorbţia. După lustruire se curăţă cu spirt şi cu apă distilată.

În al doilea rînd se pregăteşte soluţia cu reactivul de analizat într-un vas de sticlă cu capacitatea de 300—500 cm^3. Se foloseşte apă distilată. Vasul cu soluţia pregătită se introduce sub paleta agitatorului, în aşa fel, încît alături în acest vas să se poată introduce şi electrodul indicator.

În momentul introducerii electrodului în soluţie, acul galvanometrului se mişcă într-un sens sau altul în funcţie de semnul de încărcare al electrodului.

Prin intermediul potenţiometrului se aduce la echilibru şi se citeşte direct potenţialul.

Pentru ridicarea curbei de adsorbţie în timp (cinetice) la o anumită concentraţie, se citeşte şi se notează mai departe valoarea potenţialului din minut în minut, pînă ce potenţialul rămîne constant, adică s-a ajuns la echilibru termochimic, electrodul nu mai cedează şi nici nu mai primeşte ioni. Cu ajutorul potenţiometrului electronic „EPP—09", (fig. 4), variaţia potenţialului se înregistrează automat pe diagrama D, întrucît diferenţa de potenţial ce apare la electrodul indicator — E_i, face să dezechilibreze puntea $KLMN$ şi în felul acesta prin intermediul amplificatorului A, motorul reversibil M, să conducă careta cu peniţa C, în stînga sau în dreapta proporţional cu valoarea potenţialului. În acelaşi timp prin intermediul unui cablu al reostatelor R şi Rg, puntea este readusă la echilibru.

Experienţele se repetă cu alte concentraţii, de obicei minimum trei pentru a se putea ridica curba de adsorbţie în funcţie de concentraţie.

De asemenea, experienţele se repetă cu alţi reactivi şi cu amestec de reactivi în diverse proporţii.

Folosind această metodă, aşa cum am menţionat mai sus, au fost efectuate încercări experimentale de adsorbţie a ionilor de xantat şi de cian la un electrod indicator confecţionat pentru simplicitate dintr-un metal pur.

În primul caz, s-a studiat adsorbţia la un electrod de cupru electrolitic, atît a ionilor de xantat în diverse concentraţii (de la $2{,}06.10^{-5}$ mol/l la $1{,}0.10^{-4}$ mol/l), cît şi a ionilor de cian, de asemenea pentru diverse concentraţii (de la $0{,}25.10^{-4}$ mol/l pînă la $1{,}25.10^{-4}$ mol/l) în funcţie de variaţia potenţialului de electrod.

După aceea, pentru a putea face o comparaţie în ceea ce priveşte selectivitatea, gradul de adsorbţie al unui reactiv faţă de un anumit electrod, s-au făcut încercări în aceleaşi condiţii şi aceleaşi concentraţii cu un electrod indicator de nichel pur.

Rezultatele obţinute sînt prezentate în tabela 1 şi graficul din figura 5 ; ele arată că metoda este extrem de indicată pentru studiul activităţii şi selectivităţii reactivilor pentru anumite tipuri de minerale.

Pe baza datelor obţinute s-a efectuat un calcul exact al adsorbţiei ionilor de xantat şi de cian atît la electrodul de cupru cît şi la cel de nichel.

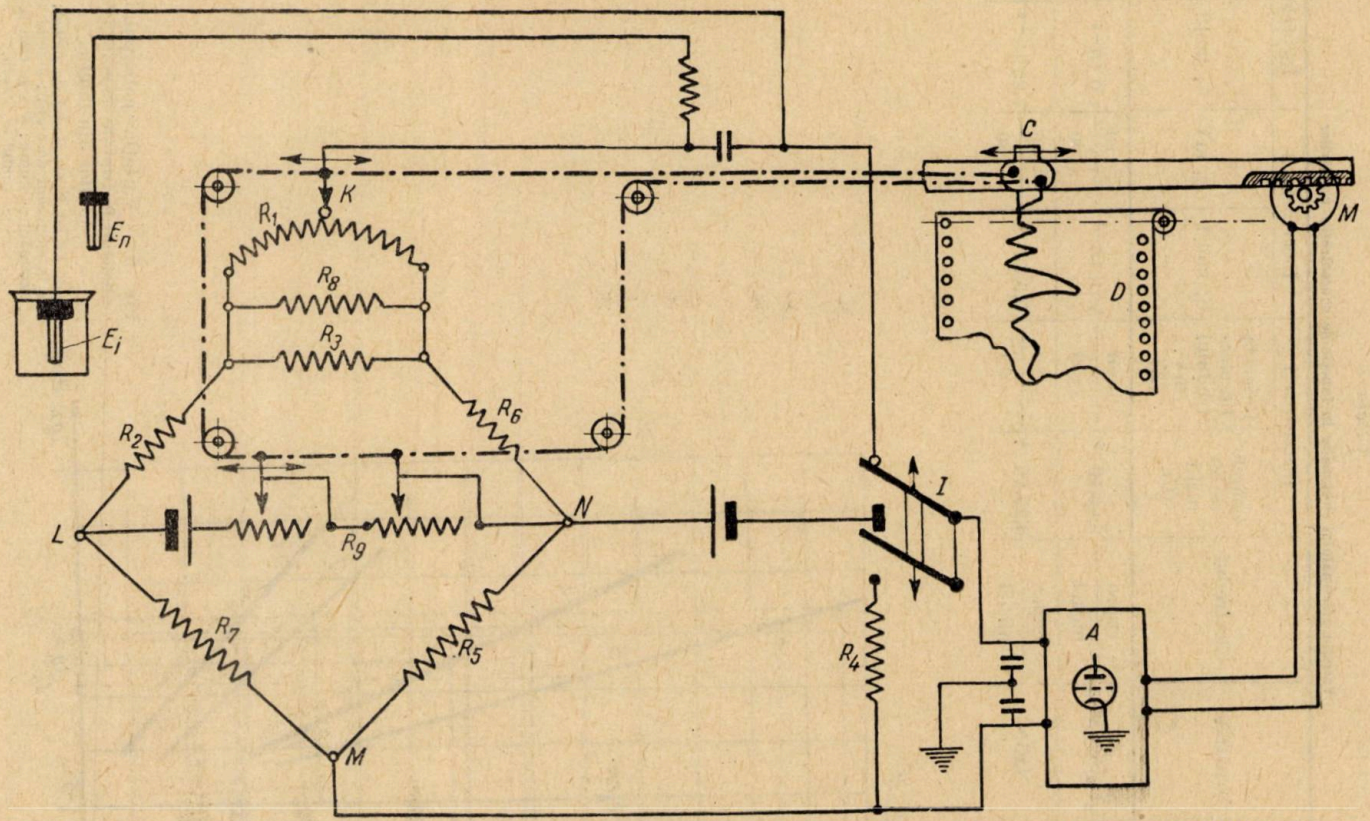


Fig. 4. — Schema de măsură și înregistrare a potențialului de electrod, cu potențiometrul electronic automat „EPP—09".

Tabela 1

Variaţia potenţialului electrozilor în funcţie de concentraţia reactivilor

Nr. crt.	Reactivul	Electrodul	Încercarea 1		Încercarea 2		Încercarea 3	
			Concentraţia mol/l (G)	Potenţialul electrodului mV (E)	C, mol/l	E, mV	C, mol/l	E, mV
1	$C_2H_5OCSSNa$	cupru	$2{,}06.10^{-5}$	−60	$5.18.10^{-5}$	−110	$1{,}0.10^{-4}$	−145
		nichel		−59		−100		−130
2	NaCN	cupru	$0{,}25.10^{-4}$	−80	$0{,}5.10^{-4}$	−146	$1{,}25.10^{-4}$	−212
		nichel		−90		−150		−230

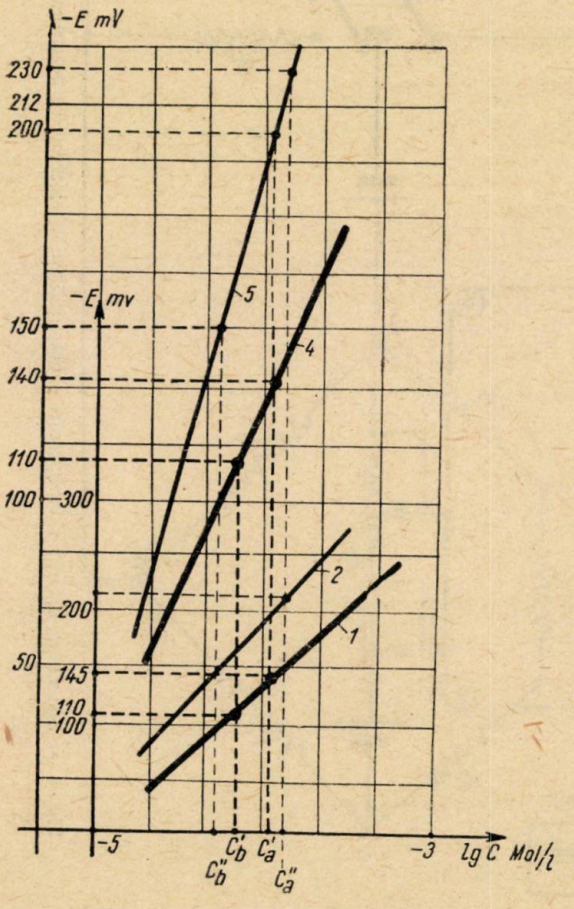


Fig. 5. — Variaţia potenţialului de electrod în funcţie de concentraţia ionilor din soluţie.

1 — de xantat la electrodul de nichel; *2* — de cian la electrodul de nichel; *4* — de xantat la electrodul de cupru; *5* — de cian la electrodul de cupru.

Metoda de calcul folosită este următoarea :
Plecînd de la ecuația empirică de adsorbție a lui Freundlich :

$G = K C^{\frac{1}{n}}$ în care :
G_1 = adsorbția ionilor de etilxantat la cupru,
G_2 = adsorbția ionilor de cian la cupru,
G_4 = adsorbția ionilor de xantat la nichel și
G_5 = adsorbția ionilor de cian la nichel,
se poate scrie :

$$\log G_1 = \lg K_1 + \log C^{\frac{1}{n_1}}$$

$$\log G_4 = \lg K_4 + \log C^{\frac{1}{n_4}}$$

$$\log \frac{G_1}{G_4} = \log \frac{K_1}{K_4} + \log C^{\left(\frac{1}{n_1} - \frac{1}{n_4}\right)}$$

de aici, urmează că știind valorile $\log \frac{K_1}{K_4}$, $\log \frac{K_2}{K_5}$ și mărimile n_1, n_2, n_4, n_5 în baza funcțiilor : $E_{1,4} = f(C)$ și $E_{2,5} = f(C)$, se poate determina valorile $\log \frac{G_1}{G_4}$ și $\log \frac{G_2}{G_5}$, care de fapt indică de cîte ori adsorbția etilxantatului este mai mare la cupru față de nichel și de asemenea de cîte ori adsorbția cianului este mai mare la nichel față de cupru.

1. ADSORBȚIA IONILOR DE XANTAT

1.1. Determinarea mărimii n_1 în cazul adsorbției xantatului la cupru

Din graficul figurii 5, rezultă că la o variație a concentrației de la C_a' la C_b' potențialul variază cu 35 mV după cum urmează :

$C_a' = 1{,}0.10^{-4}$ mol/l = 16,6 mg/l, iar $E_a = -145{,}0$ mV,
$C_b' = 5{,}18.10^{-5}$ mol/l = 8,3 mg/l, iar $E_b = -110{,}0$ mV

$$\Delta E = -35{,}0 \text{ mV}.$$

Folosind ecuația lui Nernst pentru cele două concentrații se poate obține o singură ecuație, în care avem o singură necunoscută și anume cea care ne interesează n_1

$$E_a = K + \frac{RT}{zn_1F} \log C_a$$

$$E_b = K + \frac{RT}{zn_1F} \log C_b$$

$$\Delta E = \frac{0{,}058}{n_1} \log \frac{C_a}{C_b}$$

Făcînd înlocuirile obținem

$$n_1 = \frac{58.0{,}30103}{35} = 0{,}495.$$

1.2. Determinarea mărimii n_4 în cazul adsorbției xantatului la nichel

Procedăm la fel, scoatem din graficul figurii 5, că la o variație a aceleraşi concentrații C'_a şi C'_b de xantat, diferența de potențial rezultată cu ajutorul curbei (4), este de 30 mV şi anume.

$$C'_a = 1{,}0.10^{-4} \text{ mol/l} = 16{,}6 \text{ mg/l}; \quad E_a = -140{,}0 \text{ mV},$$

$$C'_b = 5{,}18.10^{-5} \text{ mol/l} = 8{,}3 \text{ mg/l}; \quad E_b = -110{,}0 \text{ mV},$$

$$\Delta E = -30 \text{ mV}.$$

De aici, folosind ecuația lui Nernst rezultă că :

$$n_4 = 0{,}585.$$

1.3. Determinarea valorii $\log \frac{K_1}{K_4}$, în cazul adsorbției xantatului la cupru şi nichel

Pentru determinarea valorii $\log \frac{K_1}{K_4}$, ne folosim de ecuația electrochimică a lui Nernst în care variația potențialului este funcție de variația adsorbției.

Scriem ecuațiile corespunzătoare pentru cei doi electrozi

$$E_1 = E_0 + 58 \log K_1 + \frac{58}{n_1} \log C_1$$

$$E_4 = E_0 + 58 \log K_4 + \frac{58}{n_4} \log C_4$$

$$E_1 - E_4 = 58 \log \frac{K_1}{K_4} + 58\left(\frac{\log C_1}{n_1} - \frac{\log C_4}{n_4}\right)$$

Făcînd ca E_1 să fie egal cu E_4, rezultă că ecuația rămîne cu o singură necunoscută şi anume cu valoarea mărimii $\log \frac{K_1}{K_4}$, întrucît mărimile n_1 şi n_4 pentru adsorbția xantatului la cupru şi nichel sînt determinate prin calcul, iar concentrațiile C_1 şi C_4 de xantat pentru obținerea potențialelor respective : E_1, la electrodul de cupru şi E_4, la cel de nichel sînt scoase din graficul figurii 5.

Luînd spre exemplu pentru potențial valorile $E_1 = E_4 = 110$ mV, din grafic vom găsi că la potențialul E_1, pe curba (1) corespunde concen-

trația: $C_1 = 8{,}3$ mg/l $= 5{,}12 \times 10^{-5}$ g ion/l și că potențialul E_4, pe curba (4) corespunde concentrația

$$C_4 = 9{,}25 \text{ mg/l} = 5{,}70.10^{-5} \text{ g ion/l.}$$

În acest caz, făcînd înlocuirile obținem:

$$\log \frac{k_1}{k_4} = \frac{\log C_1}{n_1} + \frac{\log C_4}{n_4} = \frac{\log 10^{-5} + \log 5{,}12}{0{,}495} + \frac{\log 10^{-5} + \log 5{,}7}{0{,}585}$$

$$\log \frac{K_1}{K_4} = 1{,}53.$$

La o concentrație de $C = 1$ g ion/rezultă că

$$\log \frac{G_1}{G_4} = \log \frac{K_1}{K_4} = 1{,}53,$$

sau

$$\frac{G_1}{G_4} = 33{,}9.$$

De aici rezultă că adsorbția xantatului la cupru este de 33,9 ori mai mare ca la nichel în condițiile experimentale efectuate.

2. ADSORBȚIA IONILOR DE CIAN

Pentru a calcula adsorbția ionilor de cian la cupru și nichel, folosind datele experimentale din graficul figurii 5, adică curbele (2) și (5), concentrațiile C_a'' și C_b'' și făcînd exact calculele efectuate în cazul adsorbției xantatului rezultă că valorile n_2 și n_5 sînt egale cu 0,350 și respectiv cu 0,288.

Raportul $\frac{G_5}{G_2} = 417$, adică adsorbția ionilor de cian, în aceleași condiții de lucru, este în proporție de 417 ori mai mare la nichel decît la cupru.

CONCLUZII

Din încercările efectuate se constată că metoda potențiometrică pentru studiul adsorbției xantatului etil de sodiu și cianuri de sodiu la cupru pur și nichel pur, poate fi extinsă și pentru studiul adsorbției și desorbției al activității și selectivității diverșilor reactivi de flotație la diverse tipuri de minerale. Atît metoda experimentală cît și metoda de calcul folosită poate da indicații prețioase în ceea ce privește selecționarea reactivilor în lucrările de cercetare pentru valorificarea minereurilor prin flotație și de asemenea date mult mai exacte în ceea ce privește clarificarea teoriei procesului de flotație.

Metoda nu cere aparatură complicată și poate fi aplicată cu ușurință în cadrul cercetărilor de flotație.

Primită la redacție la data de 16 ianuarie 1962

ИЗУЧЕНИЕ С ПОМОЩЬЮ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РЕАГЕНТОВ С МИНЕРАЛАМИ ПРИ ФЛОТАЦИИ

РЕЗЮМЕ

В работе, на основе последних исследований, представлены теоретические принципы применения потенциометрического метода к изучению взаимодействия флотореагентов с минеральными частицами.

Дается метод работы и описывается аппаратура, необходимая для применения этого метода к исследованиям по абсорбции и десорбции реагентов.

Из представленных экспериментальных данных относительно адсорбции этилксантогената натрия и цианида натрия на медных и нителевых электродах вытекает, что этот метод может быть распространен и к исследованию активности и селективности флотореагентов.

Исходя из уравнения Нернста, выражающего значение электродного потенциала в зависимости от концентрации ионов в растворе, и из эмпирического уравнения абсорбции Фрейндлиха, представлен простой метод расчета и объяснения абсорбции.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Двойной электрический слой вокруг электрода.
Рис. 2. — Индикаторный электрод.
Рис. 3. — Каломелевый электрод.
Рис. 4. — Схема измерения и регистрации электродного потенциала с помощью электронного автоматического потенциометра ЭПП-09.
Рис. 5. — Изменение электродного потенциала в зависимости от концетрации ионов в растворе.

ÉTUDE PAR LA MÉTHODE POTENTIOMÉTRIQUE DE L'INTERACTION DES RÉACTIFS AVEC LES PARTICULES MINÉRALES DANS LE PROCESSUS DE FLOTTATION

RÉSUMÉ

Ce travail comprend les principes théoriques d'application, établis conformément aux dernières recherches, de la méthode potentiométrique à l'étude de l'interaction des réactifs avec les particules minérales dans le processus de flottation.

L'auteur indique la méthodologie de travail et l'appareillage nécessaire dans le cas de l'utilisation de cette méthode pour étudier l'adsorption et la désorption des réactifs.

Il résulte des données expérimentales fournies au sujet de l'adsorption du xanthate éthyle de sodium et du cyanure de sodium par les électrodes de cuivre et nickel, que cette méthode pourrait être étendue à l'étude de l'activité et de la sélectivité des réactifs de flottation.

Se fondant sur l'équation de Nernst, qui exprime la valeur du potentiel d'électrode en fonction de la concentration des ions de la solution, ainsi que sur l'équation empirique d'adsorption de Freundlich, l'auteur présente une méthode simple pour le calcul et l'interprétation de l'adsorption.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Double couche électrique autour de l'électrode.
Fig. 2. — Electrode indicatrice.
Fig. 3. — Electrode de calomel.
Fig. 4. — Schéma pour mesurer et enregistrer le potentiel d'électrode avec le potentiomètre électronique automatique «EPP—09».
Fig. 5. — Variation du potentiel d'électrode en fonction de la concentration des ions de la solution.

BIBLIOGRAFIE

1. S. I. POLKIN, *Prepararea minereurilor*. Editura tehnică, 1956.
2. В. И. КЛАССЕН, *Введение в теорию флотации*. Гостехиздат, Москва, 1959.
3. С. И. МИТРОФАНОВ, *Селективная Флотация*, Металлургиздат, Москва, 1958.
4. О. С. БОГДАНОВ, *Вопросы теории и технологии флотаций*. Механобр. 1959.
5. P. I. HUBER, *Curs de preparare*. Institutul de mine, București, 1953.
6. И. Н. ПЛАКСИН, *К механизму взаимодействия ксантогенатов с поверхностью сульфидных минералов*. DA Ştiinţe-URSS Taor 102, *2* (1955).
7. TIBOR FODEY-GRUZ, *Chimie fizică teoretică*, **I** şi **II**, Ed. tehnică, București, 1957.
8. Н. А. ИЗГАРЫШЕВ, *Курс теоретической электрохимии*. Москва, 1951.
9. M. GURAN, *Dizertaţia*, Moscova, 1960.
10. M. GURAN, G. A. HAN, *Cercetări pentru folosirea electrodului de cupru în determinarea concentraţiei reziduale de xantat*. Revista minelor, *7* (1960).

REACȚIILE DINTRE OXID DE MAGNEZIU MARIN ȘI CROMIT ÎN TIMPUL PROCESULUI DE ARDERE

DE

AL. BRANISKI

I. INTRODUCERE

Despre deshidratarea hidroxidului și sinterizarea oxidului de magneziu marin obținut în stație pilot, din dolomită clacinată și apa Mării Negre, cît și despre transformările și reacțiile acestui hidroxid de magneziu marin cu diferiți mineralizatori fondanți în timpul arderii de deshidratare și sinterizare, ne-am ocupat în două lucrări precedente [1], [2].

În lucrarea de față s-au studiat reacțiile care intervin în timpul calcinării și sinterizării cromitului cu oxidul de magneziu marin.

În cursul ultimelor trei decenii s-au publicat foarte multe lucrări științifice privitor la reacțiile dintre cromit și oxid de magneziu provenit din magnezită naturală și foarte puține lucrări privitor la reacțiile dintre cromit și oxidul de magneziu marin.

Concluziile acestor lucrări sînt însă adesea contradictorii.

Astfel, în ce privește comportarea cromitului la ardere, s-a crezut multă vreme că o transformare nu suferă decît mineralele secundare (serpentinul, olivinul, talcul etc.) și mineralele accesorii (dolomitul, calcitul și cuarțul), nu însă și mineralele primare, adică spinelii cromitului : ferocromitului, picrocromitul, spinelul etc.

F. Caesar [3],[4] mai susținea încă în anul 1935 că la arderea refractarelor cromitice nu are loc o oxidare a ferocromitului după cum ar fi de așteptat. K. Konopicky [5] arată însă că începînd de la temperatura de 300°C o oxidare a oxidului feros în oxid feric poate fi dovedită în cromit, în timpul arderii acestuia și că oxidarea cromitului pornește de la crăpăturile și golurile granulelor de cromit.

După Konopicky și Caesar [6] această oxidare începe la 320°C și este foarte intensă la 1000°C, un rest de FeO din cromit de aproximativ 3% neputînd fi totuși oxidat nici după o calcinare îndelungată în curent de oxigen.

P. Lebeau [7] arată că, prin ardere în atmosferă oxidantă, o parte din oxidul feros din cromit se oxidează și transformă în oxid feric, dar că aceasta nu devine importantă decît la aproximativ 650°C.

Rigby [8] indică începutul oxidării cromitului la 450°C și susține că după o calcinare la 850°C ea ar fi terminată, prin formarea unei soluții solide de Fe_2O_3 și Cr_2O_3.

P.P. Budnikov [9] arată că oxidul feros din cromit se oxidează, trecînd în oxid feric, prin calcinarea în mediu oxidant, începînd la temperaturi sub 500° C, la 500°C participînd la reacția de oxidare aproximativ 40%, la 1000°C 60%, iar la 1500°C aproximativ 75% din oxidul feros existent.

Harders și Kienow [10] susțin că cromitul este sensibil la oxidare, oxidul feros, FeO, formînd, după transformare în oxid feric, Fe_2O_3 și terminarea oxidării, o soluție solidă cu Cr_2O_3, la care la 1 mol de Fe_2O_3 revin 2 moli de Cr_2O_3, deoarece un mol de Fe_2O_3 se formează din 2 moli FeO al ferocromitului $FeO.Cr_2O_3$.

J.H. Chesters [11] arată că serpentina (mineralul secundar cel mai obișnuit al cromitului) de deshidratează, pierzînd apa de constituție, între 530 și 700° C și că prin ardere ea nu se transformă în oxid de magneziu și silice, ci în forsterit, ortosilicat de magneziu, $2MgO.SiO_2$ și o fază necristalină.

Howie și Lakin [12] susțin că conținutul de serpentină al cromitului poate fi apreciat din caracteristicile termice ale acestuia, cu ajutorul analizelor termice diferențiale.

L. Navias [13] cercetează în anul 1938 reacțiile în stare solidă care intervin între magnezia topită sau sinterizată și oxidul de crom, Cr_2O_3, prin ardere la 1000—1200°C, în atmosferă oxidantă.

F. H. Norton [14] atrage atenția asupra faptului că adăugarea de oxid de magneziu la cromit, în justă proporție pentru formarea forsteritului, scade conținutul de fază sticloasă al produsului și îmbunătățește calitatea refractarelor cromomagnezitice rezultate.

P.P. Budnikov [9] mai arată că oxidul de magneziu reacționează cu cromitul în fază solidă începînd de la 650°C și că viteza acestei reacții depinde de mărimea granulelor substanțelor din amestec.

În timpul oxidării cromitului provocată de arderea refractarelor cromomagnezitice oxizii Fe_2O_3 și Cr_2O_3, deveniți liberi, reacționează după F. Trojer [15] cu oxidul de magneziu contribuind la formarea spinelilor și periclazului, cu segregării de spineli ($MgO.Fe_2O_3$, $MgO.Cr_2O_3$ etc.) în interiorul cristalelor de periclaz.

Rait [16] și Berejnoi [17] arată că în timpul arderii refractarelor cromomagnezitice oxidul de fier din cromit difuzează spre periclaz, iar oxidul de magneziu din periclaz difuzează spre cromit.

Afară de reacțiile de la suprafețele de contact dintre cromit și oxid de magneziu mai au loc, după Konopicky [5] și o serie de fenomene de difuzare. Astfel granulele de cromit se îmbogățesc în oxid de magneziu și sărăcesc în schimb în Fe_2O_3 și Cr_2O_3, care difuzează în periclaz.

În anul 1960, după diferite alte lucrări publicate începînd din 1955, S.M. Zubakov [18] cercetează prin ardere oxidantă la temperatura de 1680°C, interacțiunea cromitului nears cu oxidul de magneziu chimic

pur ars, ambii sub formă de granule de diferite dimensiuni, de maximum 3 mm ∅. El constată că FeO din cromit se oxidează în Fe_2O_3 și determină în ce măsură datorită difuziunii, cromitul de îmbogățește în MgO și sărăcește în FeO, în timp ce periclazul se îmbogățeste în Fe_2O_3 și sărăcește în MgO. Zubakov nu stabilește însă temperaturile la care au loc aceste reacții și difuziuni de oxizi metalici.

Un studiu asupra ansamblului reacțiilor care intervin în timpul arderii amestecurilor de cromit crud cu oxid de magneziu marin sinterizat nu a fost făcut pînă în prezent.

Scopul prezentei lucrări a fost de a stabili felul și ordinea reacțiilor care au loc în timpul arderii cromitelor cu oxidul de magneziu marin, în vederea lămuririi proceselor fizice și chimice legate de realizarea și comportarea refractarelor bazice cromomagnezitice, folosite din ce în ce pe o scară mai mare la căptușirea cuptoarelor din industria metalurgică.

II. PARTE EXPERIMENTALĂ

1. Materii prime folosite

În studiul de față s-au utilizat ca materii prime un cromit albanez și oxid de magneziu marin obținut din dolomită calcinată și apa Mării Negre, ars la 1300°C fără adaosuri, respectiv sinterizat la 1740°C cu ajutorul a 8 diferiți fondanți [1], [2].

Analiza chimică a cromitului în stare naturală și stare calcinată este arătată în tabela 1, analiza mineralogică a cromitului în stare naturală și după ardere oxidantă la 1700°C în tabela 2, compoziția chimică a oxidului de magneziu marin ars la 1300°C în tabela 1 și tabela 4, iar compozi-

Tabela 1

Analiza chimică a cromitului și a oxidului de magneziu marin

%	Cromit în stare naturală	Cromit calcinat la 1300°C	MgO calcinat la 1300°C
SiO_2	9,89	10,15	0,74
TiO_2	0,21	0,22	—
Al_2O_3	8,16	8,37	0,93
Fe_2O_3	13,70	14,06	0,43
MnO	0,16	0,17	—
Cr_2O_3	43,42	44,56	—
CaO	0,32	0,33	3,80
MgO	21,58	22,14	94,10
P.C.	2,84	—	—
Total	100,28	100,00	100%

țiile chimice ale oxidului de magneziu marin sinterizat cu ajutorul diferitor adaosuri (fondanți mineralizatori) la 1740°C, în tabela 4.

Tabela 2

Analiza mineralogică a cromitului

Constituenţi %	în stare naturală	Constituenţi %	ars la 1700° C
Spineli de crom şi aluminiu	72,73	Spineli de crom şi aluminiu	76,20
Serpentin + olivin + magnezit + calcit etc.	27,62	Silicaţi	23,80
Total	100,35	Total	100,00
Ferocromit $FeO.Cr_2O_3$	38,66	Soluţie solidă ($Fe_2O_3 + 2\ Cr_2O_3$)	38,08
Picrocromit, $MgO.Cr_2O_3$	22,35	Picrocromit, $MgO.Cr_2O_3$	26,16
Spinel, $MgO.Al_2O_3$	11,72	Spinel, $MgO.Al_2O_3$	11,96
Serpentin + olivin + magnezit etc.	27,02	Forsterit, $2MgO.SiO_2$	22,88
Calcit, $CaCO_3$	0,60	Monticelit, $MgO.CaO.SiO_2$	0,92
Total	100,35	Total	100,00

2. Amestecurile cercetate şi arderile efectuate

Din cromit albanez şi oxid de magneziu marin ars la 1300°C, respectiv sinterizat la 1740° C cu diferite adaosuri (mineralizatori-fondanţi), mojaraţi şi trecuţi prin sita de 4 900 ochiuri pe cm^2, s-au făcut o serie de 13 amestecuri (13 probe) diferite, a căror compoziţie este arătată în tabela 3.

Tabela 3

Compoziţia amestecurilor cercetate

Proba	Proporţia dintre cromit şi oxid de magneziu marin	Materii prime folosite
1	3 : 1	cromit + MgO marin sinterizat la 1740°C cu 7,5 % SiO_2
2	1 : 1	,, ,, ,, ,, ,, ,,
3	1 : 3	,, ,, ,, ,, ,, ,,
4	1 : 1	cromit + MgO marin sinterizat la 1740°C cu 7,5 % Al_2O_3
5	1 : 1	,, ,, ,, ,, ,, 7,5 % Fe_2O_3
6	1 : 1	,, ,, ,, cu 2,5 % SiO_2 + 2,5 % Al_2O_3 + 2,5 % Fe_2O_3
7	1 : 1	,, ,, ,, cu 10 % serpentin
8	1 : 1	,, ,, ,, cu 7,5 % steril silicios de flotaţie
9	1 : 1	,, ,, ,, cu 7,5 % bauxită feruginoasă
10	1 : 1	,, ,, ,, cu 7,5 % minereu de fier
11	3 : 1	cromit + MgO marin ars la 1300°C
12	1 : 1	,, ,, ,, ,,
13	1 : 3	,, ,, ,, ,,

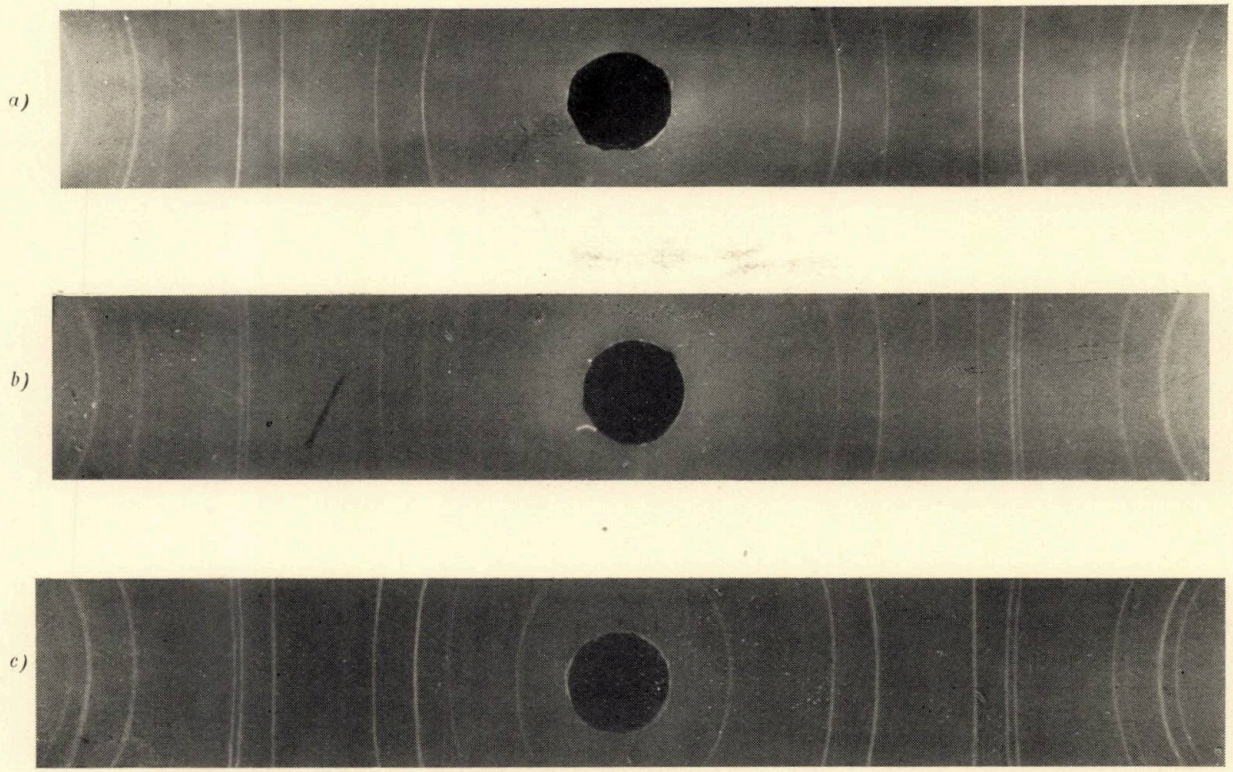


Fig. 1. — *Roentgenograme Debye-Scherrer (radiația Cr Kα)*:
a — cromit crud (nears); *b* — amestecul 7, constituit din 50% cromit crud și 50% MgO marin sinterizat cu 10% serpentin; *c* — amestecul 10, constituit din 50% cromit crud și 50% MgO marin sinterizat cu 7,5% minereu de fier. Între roentgenograma b și roentgenograma c nu este nici o diferență apreciabilă.

Debyegramele cromitului și a două amestecuri de cromit cu oxid de magneziu marin sinterizat, obținute cu radiația CrKα, sînt arătate în figura 1 (a—c).

Din amestecurile arătate în tabela 3 s-au elaborat prin presare hidraulică probe cilindrice de 50 mm ∅ și 15 mm înălțime.

Pentru determinarea caracteristicilor tehnologice probele cilindrice au fost arse într-un cuptor electric cu baghete de silită la : 1000, 1100, 1200, și 1300°C și într-un cuptor de laborator cu gaz metan la temperaturile de 1500, 1630 și 1700°C.

3. Compoziția chimică și compoziția mineralogică a amestecurilor după ardere la 1700°C

În timpul arderii amestecurilor, oxidul feros, FeO, din cromit se oxidează și transformă în oxid feric, Fe_2O_3, formînd cu Cr_2O_3 liber o soluție solidă. Mineralele secundare din cromit, ca serpentinul, se deshidratează (metaserpentin), iar mineralele accesorii, ca de exemplu calcitul, se decarbonatează. Metaserpentinul, $3MgO.2SiO_2$ împreună cu oxidul de magneziu marin și impuritatea lui de oxid de calciu, formează forsterit și monticelit.

Compoziția chimică și compoziția mineralogică a amestecurilor arse la 1700°C sînt arătate în tabela 4.

4. Caracteristicile tehnologice ale probelor arse

a) *Contracția probelor în funcție de temperatura de ardere* este arătată în tabela 5 și figura 2.

Contracția la ardere a probelor nu crește proporțional cu temperatura de calcinare sau sinterizare. Ea este nulă pentru arderile sub 1 100°C ale probei 13 (cu 75% oxid de magneziu marin ars la 1 300°C) cît și pentru arderile sub 1 200°C ale celorlalte probe. Curbele contracției la ardere ale probelor 1—10 (cu oxid de magneziu marin sinterizat la 1 740°C) sînt foarte asemănătoare, în timp ce acelea ale probelor 11—13 diferă de probele precedente și anume cu atît mai mult, cu cît conținutul lor în oxid de magneziu marin nesinterizat, ci numai ars la 1300°C, este mai mare. Contracția la ardere crește în general *foarte puțin* pînă la 1200°C, mult între 1200 și 1500°C și *foarte mult* între 1500 și 1700°C, cînd are loc procesul de sinterizare al amestecurilor de cromit și oxid de magneziu marin.

b) *Capacitatea de absorbție pentru apă a probelor în funcție de creșterea temperaturii de ardere* este arătată în tabela 6 și figura 3.

Capacitatea de absorbție a probelor nu scade proporțional cu creșterea temperaturii de ardere, ci pentru probele 1—10 (cu oxid de magneziu marin sinterizat la 1740°C) scade puțin pînă la 1300°C și mult între 1300 și 1700°C, devenind aproape zero sau chiar zero. Capacitatea de absorbție a probelor 11—13 (cu oxid de magneziu marin ars la 1300°C) scade neregulat cu creșterea temperaturii și cu atît mai mult cu cît pro-

Tabela 4

Compoziția chimică și compoziția mineralogică a amestecurilor (arse la 1 7000°C

Amestecul	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Proporția dintre cromit și oxid de magneziu marin în amestec	3 : 1	1 : 1	1 : 3	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	3 : 1	1 : 1	1 : 3
Compoziția chimică a oxidului de magneziu marin folosit %													
SiO_2	*7,66*	*7,66*	*7,66*	0,69	0,69	*3,01*	*3,60*	5,00	1,01	1,92	0,74	0,74	0,74
Al_2O_3	0,87	0,87	0,87	*7,84*	0,87	*3,19*	1,03	1,92	4,36	0,86	0,93	0,93	0,93
Fe_2O_3	0,40	0,40	0,40	0,40	*7,37*	*2,73*	1,38	1,16	2,86	6,03	0,43	0,43	0,43
CaO	3,53	3,53	3,53	3,53	3,53	3,53	3,51	3,90	3,56	3,65	3,80	3,80	3,80
MgO	87,54	87,54	87,54	87,54	87,54	87,54	90,48	88,02	88,21	87,54	94,10	94,10	94,10
Compoziția chimică a amestecului													
SiO_2	*9,52*	*8,90*	*8,28*	5,41	5,41	*6,58*	*6,87*	*7,57*	5,58	6,03	7,79	5,44	3,09
TiO_2	0,17	0,11	0,06	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,17	0,11	0,06
Al_2O_3	6,50	4,62	2,74	*8.10*	4,62	*5,78*	4,70	5,15	*6,37*	4,62	6,51	4,65	2,79
Fe_2O_3	10,64	7,24	3,82	7,24	*10,72*	*8,39*	7,70	7,61	8,46	*10,05*	10,65	7,25	3,84
MnO	0,13	0,08	0,04	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,13	0,08	0,04
Cr_2O_3	33,42	22,28	11,14	22,28	22,28	22,28	22,30	22,28	22,28	22,28	33,42	22,28	11,14
CaO	1,13	1,93	2,73	1,93	1,93	1,93	1,93	2,12	1,95	1,99	1,20	2,07	2,93
MgO	38,49	54,84	71,19	54,85	54,85	54,85	56,31	55,08	55,17	54,84	40,13	58,12	76,11
Compoziția mineralogică a amestecului ars la 1700°C %													
Monticelit MgO.CaO.SiO	3,15	5,38	7,61	5,38	5,38	5,38	5,38	5,89	5,42	5,54	3,33	5,75	8,10
Forsterit $2MgO.SiO_2$	*19,41*	*15,96*	*12,50*	7,81	7,81	10,53	*11,24*	*12,39*	8,15	9,11	15,20	7,56	0,05
Spineli	59,56	40,21	20,86	45,06	42,83	42,70	40,70	41,23	43,57	42,32	59,60	40,26	20,94
Periclaz MgO	17,88	38,45	59,03	41,75	43,98	41,39	42,68	40,49	42,86	43,03	21,87	46,43	70,91

Tabela 5

Contracția la ardere procentuală în funcție de temperatura de ardere

Proba	1000°C	1100°C	1200°C	1300°C	1500°C	1630°C	1700°C
1	—	—	0,55	1,11	3,04	5,97	7,13
2	—	—	0,12	0,86	2,14	4,37	5,09
3	—	—	—	0,49	1,83	3,10	3,83
4	—	—	0,21	0,92	2,38	4,61	5,30
5	—	—	0,35	1,41	2,60	4,84	5,68
6	—	—	0,10	0,98	2,18	4,27	5,21
7	—	—	—	0,59	2,07	3,98	4,94
8	—		0,18	1,02	2,15	4,47	5,36
9	—	—	0,49	1,32	2,89	4,86	5,67
10	—	—	0,63	1,49	2,85	4,93	5,85
11	—	—	—	—	1,02	2,25	3,08
12	—	—	—	1,43	3,69	5,33	6,57
13	—	0,82	1,50	4,72	9,44	11,29	11,91

bele conțin mai mult oxid de magneziu marin ars la 1300°C. Capacitatea de absorbție a probei 13 scade mai mult decît aceea a probei 12, iar aceasta mai mult decît capacitatea de absorbție a probei 11, după cum era de așteptat. Diferitele valori ale absorbției în funcție de temperatură sînt arătate în tabela 6.

Tabela 6

Capacitatea de absorbție pentru apă procentuală în funcție de temperatura de ardere

Proba	1000°C	1100°C	1200°C	1300°C	1500°C	1630°C	1700°C
1	8,76	8,58	8,17	7,56	4,68	2,05	0,12
2	8,32	8,13	7,84	7,63	4,80	2,06	0,27
3	8,01	8,21	7,95	7,47	4,91	1,98	0,35
4	8,94	8,72	8,66	7,23	4,44	2,62	0,58
5	8,14	8,09	7,05	6,29	3,69	1,07	0,00
6	8,63	8,60	8,45	6,38	3,97	1,42	0,00
7	7,96	7,84	7,64	6,20	4,01	2,00	0,29
8	7,85	7,66	7,43	6,42	3,90	1,67	0,16
9	8,08	7,75	7,29	6,67	4,09	1,55	0,00
10	8,12	7,98	7,11	6,14	3,86	1,41	0,20
11	9,54	8,85	8,27	7,03	6,37	3,82	1,33
12	13,43	12,76	12,26	9,81	6,14	4,41	2,16
13	17,11	15,15	15,02	9,50	4,40	2,50	0,43

c) *Caracteristicile tehnologice ale probelor sinterizate la 1700°C* sînt arătate în tabela 7.

Densitatea (greutatea specifică) variază între 3,88 și 3,95 g/cm², iar densitatea aparentă (greutatea volumetrică) între 2,96 și 3,25. Comparînd valorile probelor 1, 2, 3 și 11, 12, 13 vedem că greutatea specifică și greutatea volumetrică maximă o au probele cu 3 părți cromit și 1 parte oxid de magneziu marin, iar greutatea specifică și greutatea volu-

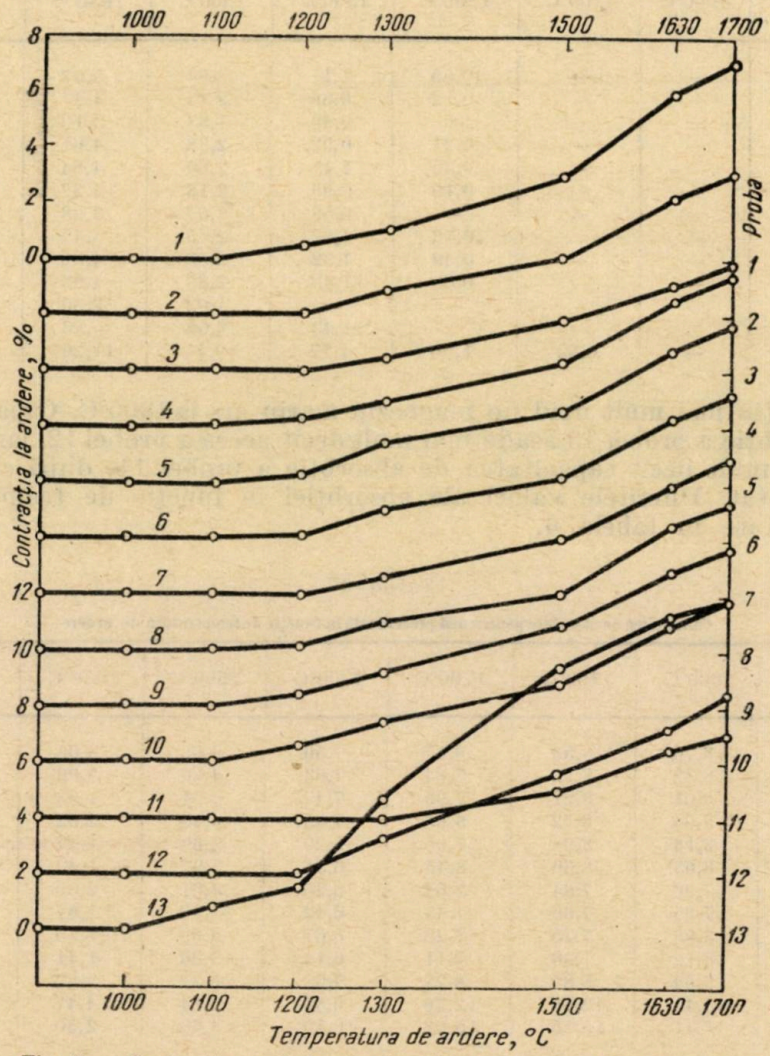


Fig. 2. — Contracția probelor în funcție de temperatura de ardere.

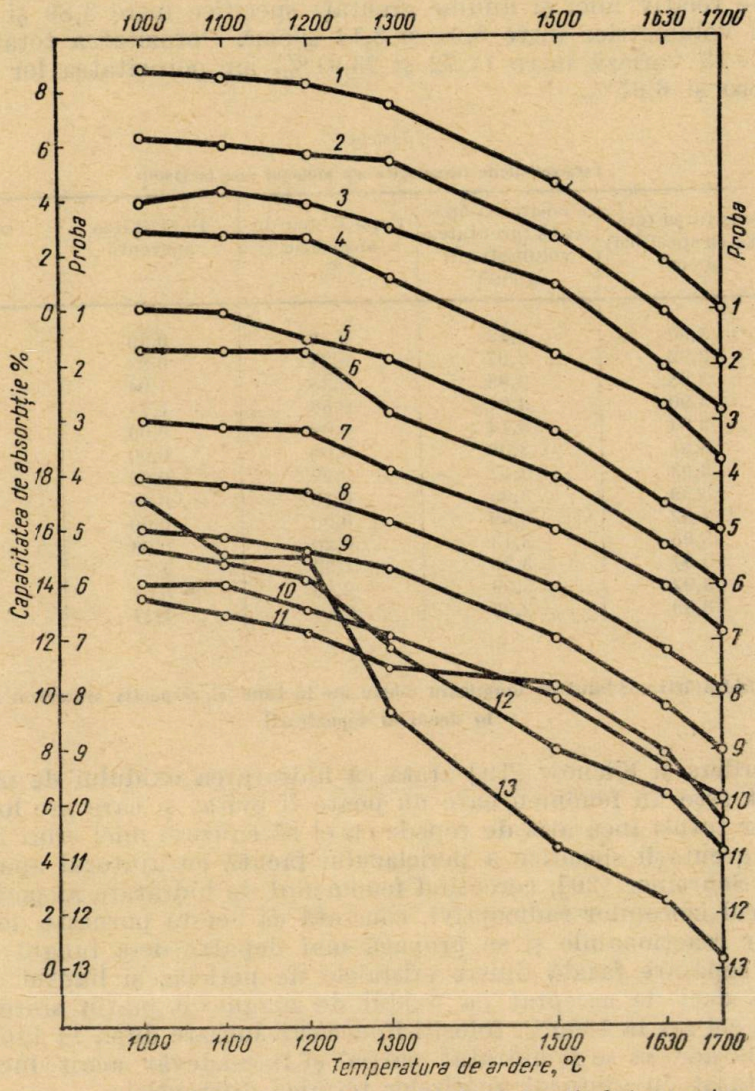


Fig. 3. — Capacitatea de absorbţie a probelor în funcţie de temperatura de ardere.

metrică minimă probele cu 3 părți oxid de magneziu marin și 1 parte cromit. Celelalte probe, 4, 5, 6, 7, 8, 9 și 10, cu 50% cromit și 50% oxid de magneziu marin, au greutăți specifice și greutăți volumetrice variind în limite relativ mici și anume greutăți specifice între 3,89 și 3,95, iar greutăți volumetrice între 3,01 și 3,14 g/cm³. Porozitatea totală a probelor 1—13 variază între 17,72 și 23,91%, iar porozitatea lor aparentă între zero și 6,67%.

Tabela 7

Caracteristicile tehnologice ale probelor arse la 1700°C

Proba	Densitatea (greutatea specifică) g/cm³	Densitatea aparentă (greutatea volumetrică) g/cm³	Capacitatea de absorbție %	Porozitatea aparentă %	Porozitatea totală %
1	3,95	3,25	0,12	0,39	17,72
2	3,92	3,07	0,27	0,83	21,68
3	3,88	2,98	0,35	1,04	23,20
4	3,90	3,01	0,58	1,74	22,82
5	3,94	3,14	0,00	0,00	20,30
6	3,91	3,08	0,00	0,00	21,23
7	3,93	3,12	0,29	0,90	20,61
8	3,89	3,05	0,16	0,49	21,59
9	3,92	3,09	0,00	0,00	23,72
10	3,95	3,13	0,20	0,63	20,76
11	3,94	3,20	1,33	4,25	18,78
12	3,92	3,09	2,16	6,67	21,17
13	3,89	2,96	0,43	1,27	23,91

5. Studiul hidratării oxidului de magneziu marin ars la 1300 °C, respectiv sinterizat la 1740 °C, în decursul depozitării

Harders și Kienow [19] arată că hidratarea oxidului de magneziu sinterizat este un fenomen care nu poate fi evitat și care are loc foarte încet, dar totuși încă atît de repede ca el să cauzeze mici erori la determinarea greutății specifice a periclazului făcută cu ajutorul apei.

H. Schreiner [20], cercetînd fenomenul de hidratare al periclazului cu ajutorul izotopilor radioactivi, constată că acesta pornește de la centrele ușor reacționabile și se propagă mai departe de-a lungul suprafețelor de separare fazală dintre cristalele de periclaz și liantul ceramic.

Era deci de așteptat ca oxidul de magneziu marin sinterizat la 1740°C și cel ars la 1300°C, folosiți în această lucrare după 11 luni de depozitare la aer, să se fi hidratat parțial și într-adevăr acest lucru a și fost constatat cu ajutorul analizelor termice diferențiale.

Eitel și Kedesdy [21] arată în 1943 că hidroxidul de magneziu (brucitul) se transformă prin calcinare (deshidratare) în periclaz conform reacției: $Mg(OH)_2 \rightarrow MgO + H_2O$ și că această transformare are loc la 310°C.

Din curbele noastre termo-diferențiale constatăm că acest fenomen are loc pentru oxidul de magneziu sinterizat sau calcinat și parțial rehi-

dratat, în timpul depozitării la aer la temperatura de aproximativ 340°C. El este bineînțeles mult mai pronunțat la oxidul de magneziu ars la 1300°C decît la oxidul de magneziu sinterizat la 1740°C, cu adaos de 10% serpentin ca fondant (fig. 4*b* și *c*).

6. Studiul transformărilor cromitului și oxidului de magneziu marin parțial rehidratat, în timpul arderii

Transformările cromitului crud și ale oxidului de magneziu marin sinterizat la 1740°C cu adaos de 10% serpentin ca fondant, respectiv

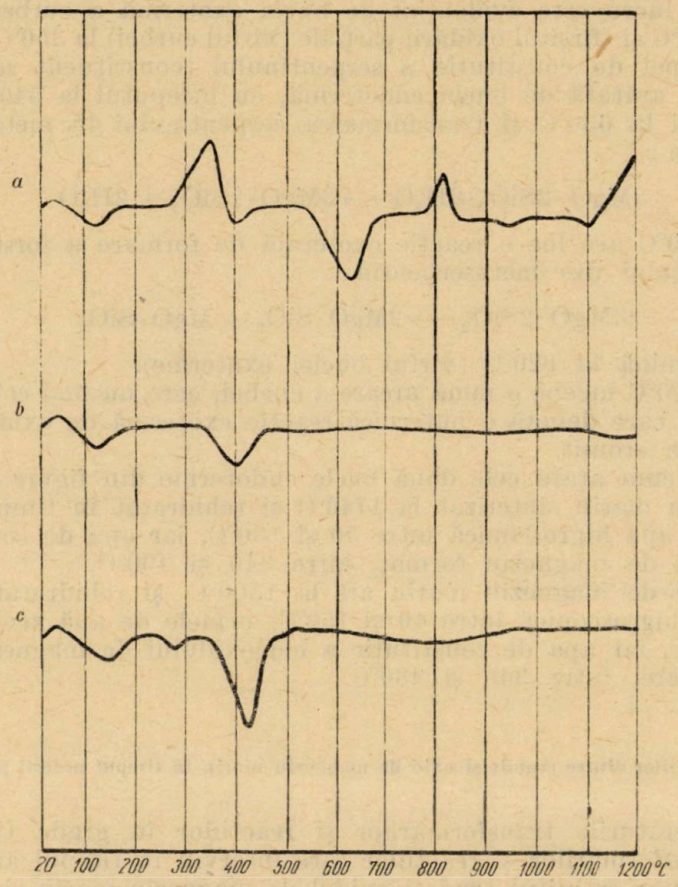


Fig. 4. — Curbele termice diferențiale pentru :
a. — cromit; *b*. — oxid de magneziu marin sinterizat și parțial hidratat;
c. — oxid de magneziu marin ars la 1 300°C și parțial hidratat prin depozitare la aer.

ars la 1300°C ambii parțial rehidratați în timpul depozitării de 11 luni la aer, au fost cercetate cu ajutorul analizelor termice diferențiale la în-

călziri continue în aer între 20 şi 1200°C, cu o viteză de încălzire de 7°C pe minut.

Cromitul (fig. 4*a*) după cum se vede din prima buclă endotermă a curbei, pierde apă higroscopică între 40 şi 130°C. La 270°C începe oxidarea oxidului feros, FeO, în oxid feric Fe_2O_3, cu transformarea cromitului $FeO \cdot Cr_2O_3$, în $Fe_2O_3 + Cr_2O_3$, după reacţiile:

$$2FeO + 1/2\ O_2 \longrightarrow Fe_2O_3$$

$$2(FeO \cdot Cr_2O_3) + 1/2\ O_2 \longrightarrow (Fe_2O_3 + 2Cr_2O_3) \cdot$$

cromit oxigen soluţie solidă

Acest lucru este evidenţiat de bucla exotermă a curbei, cu începutul la 270°C şi sfîrşitul oxidării parţiale (vîrful curbei) la 350°C. Urmează pierderea apei de constituţie a serpentinului (constituent secundar al cromitului), arătată de bucla endotermă, cu începutul la 540 şi sfîrşitul deshidratării la 630°C şi transformarea serpentinului în metaserpentin, după reacţia:

$$3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O \longrightarrow 3MgO \cdot 2SiO_2 + 2H_2O$$

La 780°C are loc o reacţie exotermă de formare a forsteritului şi clinoenstatitului din metaserpentin:

$$3MgO \cdot 2SiO_2 \longrightarrow 2MgO \cdot SiO_2 + MgO \cdot SiO_2$$

care se termină la 820°C (vîrful buclei exoterme).

La 1100°C începe o nouă urcare a curbei, care nu mai coboară pînă la 1200°C şi care denotă o puternică reacţie exotermă de oxidare a FeO în Fe_2O_3, în cromit.

După cum arată cele două bucle endoterme din figura 4*b*, oxidul de magneziu marin sinterizat la 1740°C şi rehidratat în timpul depozitării pierde apa higroscopică între 50 şi 130°C, iar apa de constituţie a hidroxidului de magneziu format, între 340 şi 400°C.

Oxidul de magneziu marin ars la 1300°C şi rehidratat (fig. 4*c*) pierde apa higroscopică între 40 şi 150°C, urmele de apă zeolitică între 250 şi 280°C, iar apa de constituţie a hidroxidului de magneziu format prin hidratare, între 340 şi 430°C.

7. Studiul reacţiilor dintre cromit şi oxid de magneziu marin în timpul arderii pînă la 1700°C

Temperaturile transformărilor şi reacţiilor în grade Celsius, cît şi felul transformărilor şi reacţiilor care intervin în timpul arderii pînă la 1700°C între cromitul crud şi oxidul de magneziu marin sinterizat în amestecurile probelor 1—10, în proporţiile indicate în tabela 3, sînt arătate în tabela 8.

Transformările cromitului crud şi ale oxidului de magneziu marin sinterizat cu diferiţi fondanţi la 1740°C şi parţial rehidratat în timpul depozitării de 11 luni la aer, cît şi reacţiile care întervin în diferitele ames-

tecuri ale acestor doi componenți în timpul arderii pînă la 1200°C, pot fi urmărite în figurile 5 și 6, care redau curbele analizelor termice diferențiale ale probelor 1—10 din tabela 3.

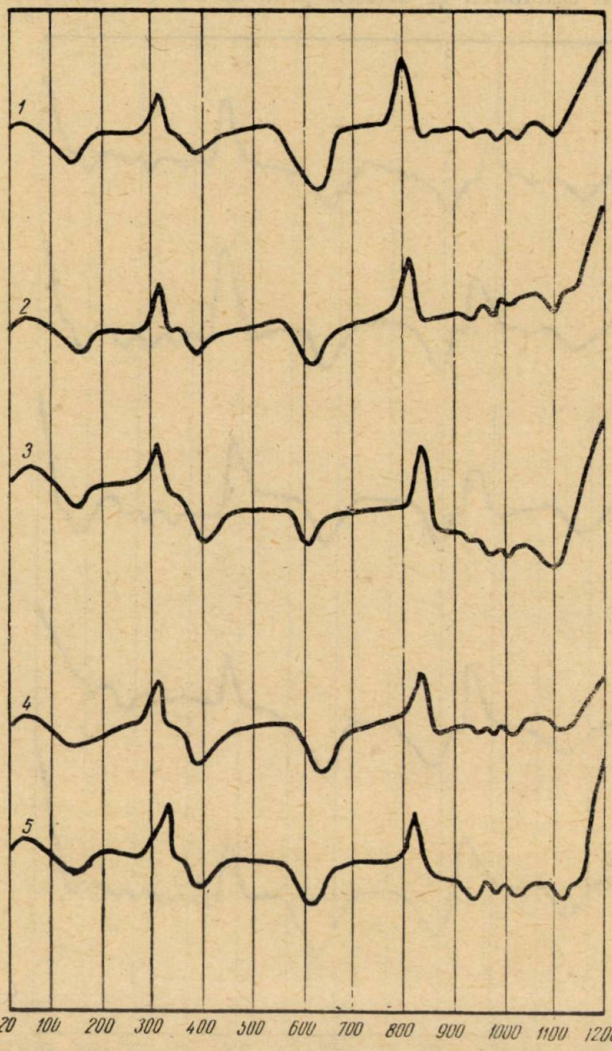


Fig. 5. — Curbele termice diferențiale pentru amestecurile de: *1* — Cromit 75% + 25% MgO sinterizat cu 7,5% SiO_2; *2* — Cromit 50% + 50% MgO sinterizat cu 7,5% SiO_2; *3* — Cromit 25% + 75% MgO sinterizat cu 7,5 % SiO_2; *4* — Cromit 50% + 50% MgO sinterizat cu 7,5 % Al_2O_3; *5* — Cromit 50% + 50% MgO sinterizat cu 7,5% Fe_2O_3.

Reacțiile care intervin între 1200 și 1700°C au fost constatate prin multiple cercetări microscopice asupra probelor 1—10, arse la diferite temperaturi.

În tabela 8 transformările și reacțiile sînt notate cu majusculele *A* pînă la *P*. Ele au loc între limitele de temperaturi indicate în această tabelă.

Ca singur exemplu vom arăta transformările și reacțiile care intervin în timpul calcinării și arderii pînă la 1700°C între cromitul crud

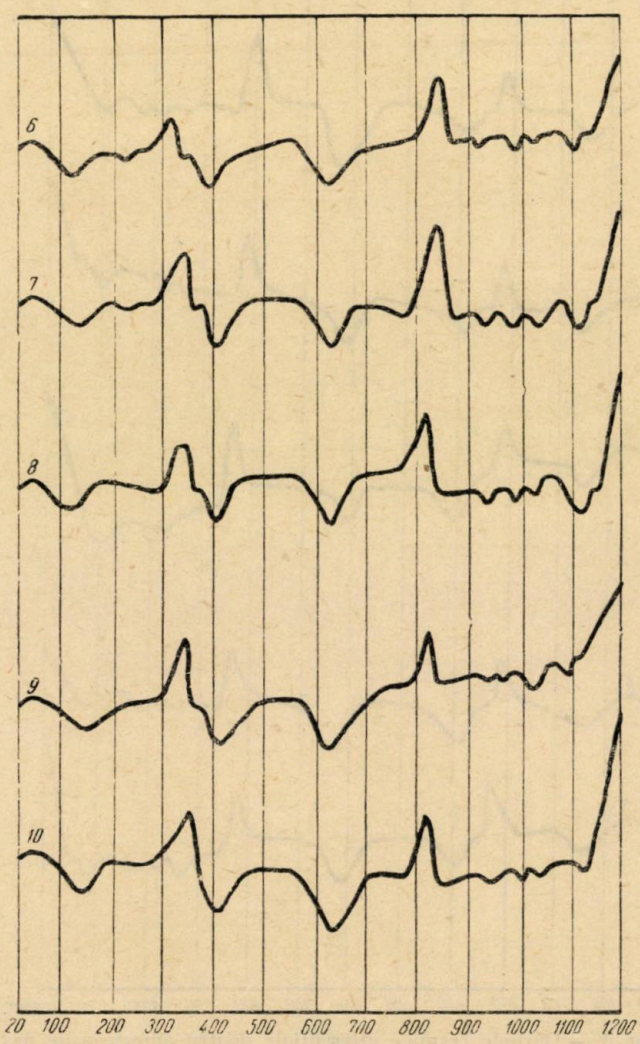


Fig. 6. — Curbele termice diferențiale pentru amestecurile de :
6 — cromit 50%+50% MgO sinterizat cu 2,5% SiO_2+2,5% Al_2O_3+2,5% Fe_2O_3; *7* — cromit 50% + 50% MgO sinterizat cu 10% serpentin; *8* — cromit 50% + 50% MgO sinterizat cu 7,5% steril silicios de flotație; *9* — cromit 50% + + 50% MgO sinterizat cu 7,5% bauxită feruginoasă; *10* — cromit 50% + 50% MgO sinterizat cu 7,5% minereu de fier.

și oxidul de magneziu marin sinterizat la 1740°C cu 10% serpentin ca fondant (tabela 8, proba 7 și figura 6, curba 7).

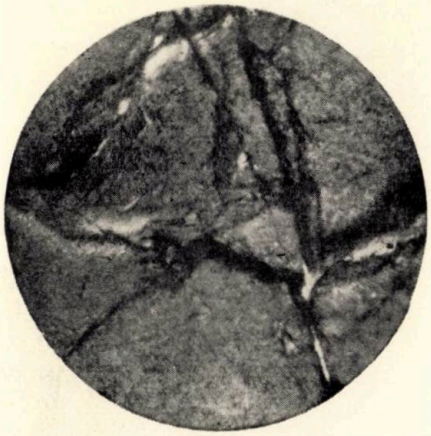


Fig. 7. — Microfotografia unei secțiuni subțiri de cromit prin transparență. Cromitul se prezintă cu fisuri (clivaj) și incluziuni opace.

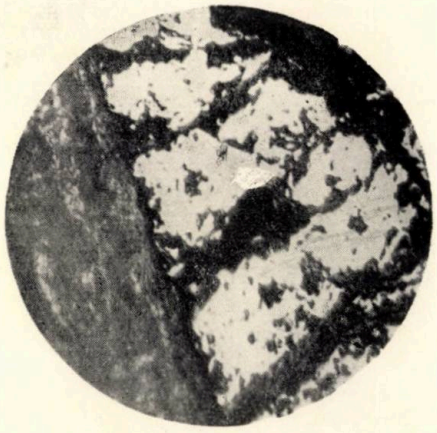
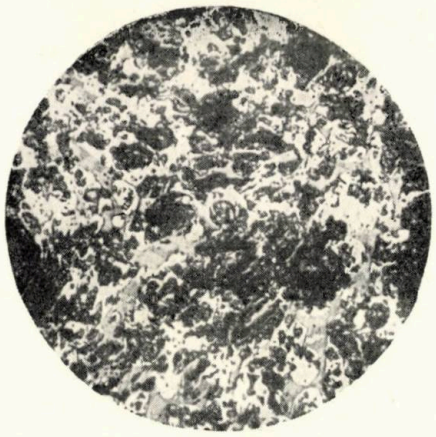


Fig. 8. — Microfotografia unui șlif de cromit în lumină reflectată. *Alb* : cromit ; cenușiu : serpentin (antigorit) ; *albicios în cenușiu* : gangă orientată ; negru : pori și fisuri.



a – Cromit măcinat.

b – amestec de 50% cromit şi 50% oxid de magneziu marin sinterizat.

c – amestec de 25% cromit şi 75% oxid de magneziu marin sinterizat. *Alb*: granule poroase de cromit, descompuse periferic; *cenuşiu cu pete albe* periclaz,: cu incluziuni (segregaţii) albicioase de ferit de magneziu; *cenuşiu*; liant silicatic interstiţial monticelito-foresteritic; *negru*; pori şi fisuri.

Fig. 9. — Microfotografiile şlifurilor a trei probe arse la 1700°C.

Între 40 și 140°C are loc pierderea apei higroscopice din oxidul de magneziu marin sinterizat și rehidratat, cît și din cromit (reacție endotermă).

La 280°C începe oxidarea oxidului feros din cromit în oxid feric (reacție exotermă), care oxidare scade simțitor din intensitate la 340°C, continuînd însă bineînțeles mai departe pînă la 1200°C și reducînd pe tot acest interval intensitatea efectelor endoterme, respectiv mărind intensitatea efectelor exoterme.

Pierderea apei de rehidratare a oxidului de magneziu marin sinterizat se face în cazul de față între temperaturile de 370 și 410°C (reacția endotermă), iar pierderea apei de constituție a serpentinului (constituent secundar al cromitului) și transformarea serpentinului în metaserpentin are loc între 560 și 630°C.

Între 780 și 830°C metaserpentinul se descompune cu formare de forsterit în masa interstițială dintre granulele de cromit și periclaz (reacția exotermă).

La 910°C începe formarea feritului de magneziu, prin difuzarea oxidului feric din cromit în periclaz după reacția:

$$Fe_2O_3 + MgO \longrightarrow MgO \cdot Fe_2O_3,$$

la 950°C formarea picrocromitului (magneziocromitului) prin difuzarea MgO din periclaz în cromit, după reacțiile:

$$MgO + (Fe_2O_3 + Cr_2O_3) \longrightarrow MgO \cdot Cr_2O_3 + Fe_2O_3 \text{ și}$$

$$MgO + Cr_2O_3 \longrightarrow MgO \cdot Cr_2O_3,$$

iar la 1000°C formarea spinelului, prin difuzarea aluminei libere în periclaz, după reacția:

$$Al_2O_3 + MgO \longrightarrow MgO \cdot Al_2O_3,$$

toate trei fiind reacții endoterme.

Monticelitul se formează între 1080 și 1120°C în masa interstițială dintre cristalele din cromit și periclaz, după următoarele reacții endoterme:

$$CaO + MgO \cdot SiO_2 \longrightarrow MgO \cdot CaO \cdot SiO_2 \text{ și}$$

$$CaO + 2MgO \cdot SiO_2 \longrightarrow MgO \cdot CaO \cdot SiO_2 + MgO$$

La 1150° începe o puternică oxidare a restului de FeO rămas încă netransformat în Fe_2O_3 (reacție exotermă), oxidare care nu scade pînă la atingerea temperaturii de 1200°, limita superioară a încălzirii în cuptorul electric al aparatului pentru analize termice diferențiale.

Apariția fazei lichide formate din 5,38% monticelit și 11,24% forsterit (vezi tabela 4) are loc la 1320°, iar formarea soluțiilor solide între periclaz, ferit de magneziu și spinel, în granulele de periclaz, la 1380°C.

La 1410° începe recristalizarea cromitului, iar la 1480° formarea soluțiilor solide între spineli (ferit de magneziu, picrocromit și spinel).

Tabela

Temperaturile de transformare şi reacţie în °C, inclusiv transformările

Proba	Analiza termică diferenţială	*A* tr. endotermă	*B* tr. exotermă	*C* tr. endotermă	*D* tr. endotermă	*E* r. exotermă	*F* r. endotermă
1	fig. 4	40—140	270—320	340—390	540—630	770—800	910—930
2	,,	50—160	290—320	350—390	550—620	780—810	910—930
3	,,	60—160	270—310	350—400	570—610	800—830	920—930
4	,,	50—140	270—310	360—380	570—630	800—830	930—940
5	,,	40—150	280—330	360—390	560—620	790—820	900—940
6	fig. 5	40—120	270—320	350—390	550—620	800—840	910—930
7	,,	40—140	280—340	370—410	560—630	780—830	910—930
8	,,	40—120	300—330	370—400	560—630	770—820	910—930
9	,,	50—150	300—340	380—410	570—620	780—820	910—930
10	,,	50—140	270—350	370—410	550—630	780—820	920—940

Legenda

tr. = transformare; r. = reacţie

A 40—160°C—Pierderea apei higroscopice din oxidul de magneziu marin şi cromit.
B 270—350°C—Începutul oxidării FeO în Fe_2O_3 în cromit.
C 340—410°C—Pierderea apei de rehidratare a oxidului de magneziu marin sinterizat.
D 540—630°C—Pierderea apei de constituţie a serpentinului (constituent secundar al cromitului).
E 770—840°C—Formarea forsteritului.
F 900—940°C—Difuzarea Fe_2O_3 din cromit în periclaz şi formarea feritului de magneziu.
G 950—1000°C—Difuzarea MgO din periclaz în cromit şi formarea picrocromitului.
H 990—1030°C—Difuzarea aluminei libere în periclaz şi formarea spinelului $MgO.Al_2O_3$.

Între 1530 şi 1700° urmează continuarea reacţiilor de formare a constituenţilor refractarelor cromomagnezitice, fără a ajunge însă la un echilibru complet.

Nu de mult Trojer [15] a arătat că, cu toată arderea îndelungată care are loc în procesul de fabricare a refractarelor cromomagnezitice adaosul de cromit la magnezit sinterizat este şi aci încă departe de a se găsi în stare de echilibru.

Urmărind în tabela 8 şi figurile 5 şi 6 ansamblul transformărilor şi reacţiilor dintre cromitul crud şi oxidul de magneziu marin sinterizat cu diferiţi mineralizatori-fondanţi în timpul arderii pînă la 1700°C, constatăm următoarele:

Apa higroscopică (legată fizic) atît a oxidului de magneziu marin parţial rehidratat, cît şi a cromitului crud este eliminată înainte de 200°C (transformarea *A*).

La 270°C începe oxidarea ferocromitului, care între 1100 şi 1200°C este foarte intensă, fără a se fi terminat însă complet nici la 1200°C decît numai în proporţie de cel mult 96% (transformările *B* şi *K*).

Apa de rehidratare a oxidului de magneziu marin sinterizat, cît şi apa de constituţie a serpentinului din cromit sînt eliminate complet înainte de 700°C (transformările *C* şi *D*).

Reacţiile dintre cromit şi oxidul de magneziu marin sinterizat încep abia la 770°C prin formarea forsteritului în masa interstiţială dintre granulele de cromit şi periclaz (reacţia *E*).

La 900°C începe difuzarea oxidului feric din cromit în periclaz şi formarea feritului de magneziu, la 950°C difuzarea oxidului de magneziu

8

și reacțiile dintre cromit și oxid de magneziu marin în timpul arderii

G r. endotermă	*H* r. endotermă	*I* r. endotermă	*K* r. exotermă	*L*	*M*	*N*	*O*	*P*
960—980	1000—1020	1060—1100	1100—	1300	1350	1410	1480	1530—1700
960—980	990—1000	1060—1110	1150—	1320	1380	1410	1500	1530—1700
950—970	990—1000	1050—1100	1110—	1350	1410	1460	1530	1580—1700
970—980	990—1020	1080—1100	1130—	1320	1350	1435	1500	1530—1700
960—980	990—1020	1090—1130	1150—	1300	1410	1460	1530	1580—1700
970—990	1000—1020	1080—1110	1140—	1320	1380	1435	1500	1580—1700
950—980	1000—1030	1080—1120	1150—	1320	1380	1410	1480	1530—1700
970—980	1000—1030	1070—1120	1150—	1320	1410	1460	1530	1580—1700
950—960	990—1020	1070—1090	1110—	1320	1350	1410	1480	1530—1700
980—1000	1010—1030	1100—1130	1130—	1300	1380	1435	1500	1580—1700

I 1050—1130°C—Formarea monticelitului.
K 1100—1200°C—Oxidarea puternică a FeO în Fe_2O_3 în cromit și formarea soluției solide (Fe_2O_3+2 Cr_2O_3).
L 1300—1350°C—Apariția fazei lichide monticelito-forsteritice.
M 1350—1410°C—Formarea soluțiilor solide între periclaz, ferit de magneziu și spinel, în granulele de periclaz.
N 1410—1460°C—Începutul recristalizării cromitului.
O 1480—1530°C—Formarea soluțiilor solide între spineli (fericromit, picrocromit și spinel) în granulele de cromit.
P 1530—1700°C—Continuarea reacțiilor de formare a constituenților refractarelor cromomagnezitice fără a ajunge însă la un echilibru termic complet.

din periclaz în cromit și formarea picrocromitului, iar la 990°C difuzarea aluminei libere în periclaz și formarea spinelului și se termină cel mai tîrziu la 1050°C, adică înaintea formării monticelitului în masa interstițială, care are loc între 1050 și 1130°C și înaintea oxidării puternice a ferocromitului, rămas încă netransformat, fenomen care nu se termină complet nici la 1200°C (reacțiile *F*, *G*, *H*, *I* și *K*).

Apariția fazei lichide formate din monticelit plus forsterit și care, după răcire, cimentează cristalele de cromit și periclaz, are loc între 1300 și 1350°C (reacția *L*).

Temperatura apariției fazei lichide depinde de conținutul de monticelit al compoziției mineralogice a amestecurilor din tabela 4.

Cu cît este mai mult monticelit față de forsterit în masa interstițială dintre granulele de cromit și periclaz, cu atît mai joasă este temperatura apariției fazei lichide în amestec.

Între 1350 și 1410°C periclazul formează soluții solide cu feritul de magneziu și spinelul existent (reacția *M*).

La 1410°C începe recristalizarea cromitului, iar la 1480°C formarea soluțiilor solide între spineli (fericromit, picrocromit și spinelul obișnuit) în granulele de cromit (reacțiile *N* și *O*).

Între 1530 și 1700°C are loc continuarea reacțiilor de formare a constituenților refractarelor cromomagnezitice (reacția *P*).

În timpul răcirii se formează segregații de ferit de magneziu în cristalele de periclaz și cimentarea ceramică a cristalelor de cromit și periclaz, cu ajutorul masei interstițiale monticelito-forsteritică.

Din compararea curbelor termice diferențiale 1—10, din figurile 5 și 6, se vede că felul adaosurilor de mineralizatori-fondanți pentru sinterizarea oxidului de magneziu marin nu are vreo influență determinantă

asupra reacțiilor dintre oxidul de magneziu marin sinterizat și cromitul crud în timpul procesului de ardere pînă la 1200°C, alura generală a tuturor acestor curbe termice diferențiale fiind aceeași.

Felul adaosurilor de fondanți pentru sinterizarea oxidului de magneziu marin are însă o influență determinantă asupra reacțiilor dintre oxidul de magneziu mărin sinterizat și cromitul crud în timpul procesului de ardere între 1200 și 1700°C și anume asupra temperaturii de apariție a fazei lichide și a constituției ei (a raportului dintre monticelit și forsterit) cît și asupra cantității și compoziției masei interstițiale monticelito-forsteritice care leagă împreună cristalele de cromit și periclaz, asupra recristalizării cromitului și asupra constituției și formării soluțiilor solide între spineli (ferit de magneziu, picrocromit, spinel etc.) în granulele de cromit, cît și asupra raportului dintre spineli și periclaz în întreaga masă ceramică, după cum se vede din tabelele 4 și 8.

Prin acest studiu, al reacțiilor dintre oxidul de magneziu marin sinterizat și cromitul crud în timpul procesului de ardere, s-a mai verificat și ceea ce se știe de mult și anume că cromitul crud (constituit din ferocromit + picrocromit + spinel + sperpentin + calcit etc.) dă în timpul arderii cu indiferent ce fel de oxid de magneziu sinterizat, fără a ajunge însă la un echilibru complet, o masă ceramică interstițială *monticelito-forsteritică*, care leagă între ele cristalele de cromit ars (ferit de magneziu + picrocromit + spinel etc.) și cristalele de periclaz (cu segregații de ferit de magneziu), după cum se poate vedea și din microfotografiile ce urmează.

8. Studiul microscopic al probelor

Pentru cercetarea structurii mineralogice a probelor și stabilirea repartiției constituenților rezultați din acțiunea cromitului crud asupra oxidului de magneziu marin sinterizat, s-au efectuat o serie de analize microscopice pe secțiuni subțiri în lumină polarizată și șlifuri în lumină reflectată.

Analiza microscopică în lumină incidentă nu înfățișează suficient de bine structura probelor, deoarece cea mai mare parte a secțiunilor subțiri este opacă. Cu ajutorul șlifurilor în lumina reflectată studiul microscopic a putut fi făcut mult mai bine.

Pregătirea șlifurilor pentru aceste analize a fost foarte anevoioasă din cauza smulgerii constituenților mai duri, de unde a rezultat o apreciabilă creștere a porozității probelor.

Din studiul microscopic rezultă că constituenții mineralogici *principali*, sînt cristalele de cromit și cristalele de periclaz cu segregații de ferit de magneziu, iar constituentul mineralogic *secundar* liantul silicatic monticelito-forsteritic dintre cristalele de cromit și cristalele de periclaz.

Cromitul apare în secțiunile subțiri sub formă de granule opace, cafenii-negricioase, fin fisurate, iar în șlifuri (lumină reflectată), în culoare albă.

Periclazul apare în secțiunile subțiri sub formă de cristale rotunjite cafenii (colorație provocată de feritul de magneziu intrat în soluție),

cu segregații (precipitări submicroscopice izotrope), de ferit de magneziu, iar în șlifuri în lumină reflectată, ca o masă monolitică cenușie, opaciază prin îmbogățire cu ferit de magneziu (incluziuni albicioase în masa cenușie).

Între granulele de periclaz și cele de cromit se văd cîteodată, în lumină transparentă, granule roșii sau octaedrii de ferit de magneziu. Spinelul, puternic colorat în galben-portocaliu, cristalizează adesea în jurul granulelor negricioase de cromit sau la contactul dintre cromit și periclaz, iar o dată cu creșterea cristalelor de periclaz apar fisuri în jurul granulelor de cromit.

În liantul silicatic interstițial apar cristale de forsterit și cristale de monticelit cu dublă refracție.

În figura 7 am reprodus la *mărire de 200 ori*, microfotografia secțiunei subțiri, iar în figura 8, la *mărire de 250 ori*, microfotografia șlifului unei bucăți de cromit crud (nears) în stare naturală.

Microfotografiile a trei șlifuri, la *mărire de 250 ori*, și anume: a cromitului, a amestecului de 50% cromit plus 50% oxid de magneziu sinterizat și a amestecului de 25% cromit plus 75% oxid de magneziu sinterizat, toate fin măcinate, trecute prin sita de 900 găuri pe cm^2, omogenizate și arse la 1700°C, sînt arătate în figurile *9a*, *b* și *c*.

III. CONCLUZII

Din prezentul studiu rezultă următoarele:

1. În timpul arderii cromitul se oxidează, ferocromitul (constituentul principal al cromitului) transformîndu-se în soluție solidă de $Fe_2O_3+2Cr_2O_3$.

2. Oxidarea cromitului începe la 270° și nu se termină complet nici la 1200°C. Ea este foarte intensă între 270 și 350, respectiv între 1100 și 1200°C.

3. Serpentinul (constituentul secundar al cromitului) se deshidratează între 540 și 630°C, transformîndu-se în metaserpentin, care între 780 și 820°C se disociază, transformîndu-se în forsterit și clinoenstatit.

4. Calcitul (constituentul accesoriu al cromitului) se transformă în întregime, cu o parte din clinoenstatitul format, în monticelit.

5. Oxidul de magneziu marin sinterizat și rehidratat parțial în decursul depozitării la aer, cu formare de hidroxid de magneziu, se deshidratează între 370 și 410°C.

6. Reacțiile dintre cromit și oxid de magneziu marin sinterizat încep abia peste 770°C prin formarea forsteritului în masa interstițială dintre granulele de cromit și periclaz. Urmează formarea feritului de magneziu în granulele de periclaz și formarea picrocromitului și spinelului în granulele de cromit.

7. Formarea monticelitului are loc înaintea terminării reacției de oxidare a cromitului, respectiv reacției de transformare a ferocromitului în ($Fe_2O_3 + 2Cr_2O_3$).

8. La 1300—1350°C toate reacțiile dintre cromit și oxid de magneziu sinterizat sînt terminate și apare faza lichidă monticelito-forsteritică.

9. Peste 1350°C urmează formarea soluțiilor solide între periclaz, ferit de magneziu și spinel în granulele de periclaz, recristalizarea cromi-

tului, formarea soluțiilor solide între diferiții spineli (ferit de magneziu, picrocromit și spinel) în granulele de cromit și continuarea reacțiilor de formare a constituenților refractarelor cromomagnezitice, fără a ajunge însă nici la 1700°C la un echilibru complet.

10. În urma reacțiilor care intervin în timpul arderii pînă la 1700° între cromit și oxid de magneziu marin se formează, după răcire lentă, cristale de periclaz și cromit, cimentate de o masă ceramică interstițială monticelito-forsteritică.

Cristalele de cromit sînt atacate la periferie, prin reacția lor cu cristalele de periclaz și liantul ceramic.

11. În timpul răcirii se formează segregații de ferit de magneziu, în cristalele de periclaz, atacate și ele periferic.

12. Felul adaosurilor de mineralizatori-fondanți utilizați la sinterizarea oxidului de magneziu marin nu are nici o influență determinantă asupra reacțiilor dintre oxid de magneziu marin și cromit în timpul arderii pînă la 1200°C, ci numai peste această temperatură și anume : asupra apariției fazei lichide și constituției ei, asupra cantității și compoziției masei interstițiale monticelito-forsteritice, cît și asupra raportului dintre spineli și periclaz în întreaga masă ceramică refractară cromomagnezitică.

Primită la redacție la data de 2 februarie 1962

РЕАКЦИИ МЕЖДУ МОРСКОЙ ОКИСЬЮ МАГНИЯ И ХРОМИТОМ ВО ВРЕМЯ ОБЖИГА

РЕЗЮМЕ

Автор описывает превращения, которые имеют место при прокаливании албанского хромита и полученной в нашей стране из морской воды окиси магния, спеченной различным образом, но частично гидратированной снова при складировании на воздухе. Описываются также и реакции, имеющие место между хромитом и морской MgO в процессе обжига до 1 700 °C. Опыты проводились с 10 различными смесями и сопровождались рентгенографическими анализами сырого хромита и необожженных смесей.

Исходя из химического состава, были рассчитаны минералогические составы сырого и обожженного хромита, а также минералогические составы различных смесей и были определены следующие технологические характеристики 13 смесей, обожженных при 1 000, 1 100, 1 200, 1 300, 1 500, 1 630 и 1 700°C: усадки и абсорбционная способность для воды в зависимости от температуры обжига, удельный вес, объемный вес, кажущаяся и общая пористость образцов, обожженных при 1 700 °C.

Дальше были исследованы превращения хромита и морской окиси магния, спеченного и частично снова гидратированного , а также реакции между хромитом и морской MgO, используя 10 проб различного состава, применяя для этих целей термодифференциальный анализ (нагрев — постоянный и равномерный от 20 до 1 200°C со скоростью 7°C в минуту).

Реакции, имеющие место между 1 200° и 1 700°С, а также температуры, соответствующие этим реакциям, появлению жидкой фазы, перекристаллизации хромита, образованию различных твердых растворов между периклазом, ферритом магния и спинелем, также как и между различными спинелями (пикрохромитом, спинелем и ферритом магния) в обожженном хромите, были выявлены путем микроскопических исследовании 10 проб, обожженных в окислительной атмосфере при различных температурах.

Под микроскопом, используя тонкие сечения в поляризованный свет при увеличении в 200 раз или шлифы в отраженный свет при увеличении в 250 раз, были изучены минералогические составляющие сырого (необожженного) и обожженного хромитов, также как и *главные* (обожженный хромит и периклаз с сегрегациями феррита магния) и *побочные* (интерстициальная масса, состоящая из монтичеллита, форстерита и т.д.), минералогические составляющие, минералогическая структура и распределение минералогических составляющих в хромомагнезитовых смесях, обожженных при 1 700°С.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Рентгенограммы Дебай -Шерера (излучение а) — сырого (необожженного) хромита; б) смеси №7, состоящей из 50 % сырого хромита и 50 % морской MgO, спеченной с 10% серпентина; в) смеси № 10, состоящей из 50% сырого хромита и 50% морской MgO, спеченной с 7,5 % железной руды. Между рентгенограммами *б* и *в* нет никакого чувствительного различия.

Рис. 2. — Усадка образцов в зависимости от температуры обжига.

Рис. 3. — Абсорбционная способность образцов в зависимости от температуры обжига.

Рис. 4. — Термодифференциальные кривые для смесей:

1 — хромита 75% + 25 % MgO, спеченной с 7,5 % SiO_2,

2 — хромита 50 % + 50 % MgO, спеченной с 7,5 % SiO_2,

3 — хромита 25 % + 75 % MgO, спеченной с 7,5 % SiO_2.

4 — хромита 50 % + 50 % MgO, спеченной с 7,5 % Al_2O_3.

5 — хромита 50 % + 50 % MgO, спеченной с 7,5 %. Fe_2O_3.

Рис. 6. — Термодиференциальные кривые для смесей:

6. — хромита 50 %+50 % MgO, спеченной с 2,5 % SiO_2+2,5 % Al_2O_3+2,5 %. Fe_2O_3,

7. — хромита 50 % + 50 % MgO, спеченной с 10 % серпентина,

8. — хромита 50 % + 50 % MgO, спеченной с 7,5 % кремниевых хвостов от флотаций,

9. — хромита 50 % + 50 MgO, спеченной с 7,5 % железистого боксита,

10. — хромита 50 % + 50 % MgO, спеченной с 7,5 % железной руды.

Рис. 7. — Микрофотография тонкого сечения хромита в проходящем свете. В хромите наблюдаются трещины (кливаж) и непросвечивающие включения.

Рис. 8. — Микрофотография шлифа хромита в отраженном свете. *Белое*: хромит; *серое*: серпентин (антигорит); *светлосерое*: ориентированная пустая порода; *черное*: поры и трещины.

Рис. 9. — Микрофотографии шлифов трех обожженных при 1 700°С образцов.

а. — Измельченный хромит.

б. — Смесь 50 % хромита с 50 % морской спеченной окиси магния.

в. — Смесь 25 % хромита с 75 % морской спеченной окиси магния.

Белое: пористые, разложенные по краям зерна хромита.

Серое с белыми пятнами: периклаз с беловатыми включениями (сегрегациями) феррита магния; *серое*: силикатное монтичелитнофорстеритное вяжущее вещество; *черное*: поры и трещины.

RÉACTIONS ENTRE LA MAGNÉSIE MARINE ET LA CHROMITE PENDANT LA CUISSON

RÉSUMÉ

L'auteur décrit les transformations qui ont lieu lors de la cuisson de la chromite albanaise avec de la magnésie marine indigène, différemment frittée et partiellement rehydratée pendant son entreposage à l'air. Il expose ensuite les réactions qui interviennent entre la chromite et la magnésie marine pendant la cuisson jusqu'à 1700°C sur dix mélanges différents, et il étudie la chromite crue et ses mélanges non cuits par rayons X.

Il calcule, à partir de leur composition chimique, les compositions minéralogiques de la chromite crue et cuite, ainsi que les compositions minéralogiques de 10 mélanges différents, cuits à 1700°C, et il détermine les caractéristiques technologiques suivantes de 13 mélanges cuits à 1000, 1100, 1200, 1300, 1500, 1630 et 1700°C : contraction et capacité d'absorption d'eau, en fonction de la température de cuisson, poids spécifique, poids volumétrique, porosité apparente et porosité totale des échantillons cuits à 1700°C.

L'auteur étudie ensuite les transformations de la chromite et de la magnésie marine frittée et partiellement rehydratée et les réactions entre la chromite et la magnésie marine sur 10 échantillons divers, à l'aide d'analyses thermiques différentielles, à chauffage continu et uniforme à l'air, entre 20 et 1200°C, à raison de 7°C par minute.

Les réactions qui ont lieu entre 1200 et 1700°C, ainsi que les températures de réaction respectives, les températures de l'apparition de la phase liquide, de la recristallisation de la chromite, de la formation des différentes solutions solides entre le périclase, la magnésioferrite et le spinelle, ainsi qu'entre différents spinelles (picrochromite, spinelle et magnésioferrite) sont constatées par des recherches microscopiques effectuées sur les 10 échantillons cuits à différentes températures, dans une atmosphère oxydante.

L'auteur étudie au microscope sur des lamelles minces, en lumière polarisée, à grossissement de 200 et sur des éprouvettes polies, en lumière réfléchie, à grossissement de 250, les constituants minéralogiques de la chromite crue (non cuite) et cuite, ainsi que les constituants minéralogiques *principaux* (chromite cuite et périclase à ségrégations de magnésioferrite) et *secondaires* (masse interstitielle formée de monticellite, forstérite, etc.), la structure minéralogique, ainsi que la répartition des constituants minéralogiques dans les mélanges chrome-magnésie cuits à 1700°C.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Rœntgenogrammes Debye-Scherrer (radiation Cr Kα) : *a*) chromite crue (non cuite) ; *b*) mélange 7, formé de 50 % de chromite crue et de 50 % de MgO marine frittée à 10 %

de serpentine ; c) mélange 10, formé de 50 % de chromite crue et de 50 % de MgO marine frittée à 7,5 % de minerai de fer.

Il n'y a pas de différence appréciable entre les rœntgenogrammes *b* et *c*.

Fig. 2. — Contraction des échantillons en fonction de la température de cuisson.

Fig. 3. — Capacité d'absorption des échantillons en fonction de la température de cuisson.

Fig. 4. — Courbes thermiques différentielles :

a) de la chromite ; *b*) de la magnésie marine, frittée et partiellement hydratée ; *c*) de la magnésie marine cuite à 1 300°C et partiellement hydratée par entreposage à l'air.

Fig. 5. — Courbes thermiques différentielles de mélanges de :

1) chromite 75 % + 25% de MgO frittée à 7,5 % de SiO_2,
2) chromite 50 % + 50 % de MgO frittée à 7,5 % de SiO_2,
3) chromite 25 % + 75 % de MgO frittée à 7,5 % de SiO_2,
4) chromite 50 % + 50 % de MgO frittée à 7,5 % d'Al_2O_3,
5) chromite 50 % + 50 % de MgO frittée à 7,5 % de Fe_2O_3.

Fig. 6. — Courbes thermiques différentielles des mélanges de :

6) chromite 50 % + 50% de MgO frittée à 2,5 % de SiO_2 + 2,5 % de Al_2O_3 + 2,5 % de Fe_2O_3,
7) chromite 50 % + 50 % de MgO frittée à 10 % de serpentine,
8) chromite 50 % + 50 % de MgO frittée à 7,5 % de stérile siliceux de flottation,
9) chromite 50 % + 50 % de MgO frittée à 7,5 % de bauxite ferrugineuse,
10) chromite 50 % + 50 % de MgO frittée à 7,5 % de minerai de fer.

Fig. 7. — Microphotographie d'une lamelle mince de chromite par transparence. La chromite présente des fissures (clivages) et des inclusions opaques.

Fig. 8. — Microphotographie d'une éprouvette polie de chromite en lumière réfléchie. *Blanc* : chromite ; *gris* : serpentine (antigorite) ; *blanchâtre dans le gris* : gangue orientée ; *noir* : pores et fissures.

Fig. 9. — Microphotographies des éprouvettes polies de trois échantillons cuits à 1700°C. *a*) Chromite broyée ; *b*) mélange de 50 % de chromite et de 50 % de magnésie marine frittée ; *c*) mélange de 25 % de chromite et de 75 % de magnésie marine frittée.

Blanc : granules poreux de chromite, décomposés à la périphérie ; *gris avec taches blanches* : périclase à inclusions (ségrégations) blanchâtres de magnésioferrite ; *gris* : liant interstitiel de silicates, constitué de monticellite et forstérite ; *noir* : pores et fissures.

BIBLIOGRAFIE

1. AL. BRANISKI, S. FRUCHTER, A. KATHREIN, Studii și cercetări de metalurgie, **5**, *4*, 547—568 (1960) ; Revue Roumaine de Métallurgie, **6**, *1*, 109—128 (1961).
2. AL. BRANISKI, A. KATHREIN, C. ȘT. IONESCU, S. FRUCHTER, Studii și cercetări de metalurgie, **6**, *3*, 315—339 (1961) ; Revue Roumaine de Métallurgie, **7**, *1* (1962).
3. F. CAESAR, *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft* **16**, 515—520 (1935).
4. CLAUS KOEPPEL, *Feuerfeste Baustoffe*. Verlag S. Hirzel Leipzig, 1938, 238.
5. K. KONOPICKY, *Feuerfeste Baustoffe*. Verlag Stahleisen M.B.H. Düsseldorf 1957, 230 și 236.
6. K. KONOPICKY, F. CAESAR, Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft, 367—373 (1939).
7. P. LEBEAU, *Les hautes températures et leur utilisation en chimie*. Éditeurs Masson & Cie, Paris, 1950, vol. II, 1000.
8. G. R. RIGBY, *Jubilee Symposium on Ceramics of the British Ceramic Society*. Stoke-Trent, 1953, 488.
9. П. П. БУДНИКОВ, *Технология керамики и огнеупоров*. Ediția 2, Промстройиздат, Москва, 1955, 347; *Tehnologia produselor ceramice și refractare*. Ed. tehnică, București, 1960, 312.
10. F. HARDERS, S. KIENOW, *Feuerfestkunde*, Springer-Verlag, Berlin, 1960, 671.
11. J. H. CHESTERS, *Steelplant refractories*. The United Steel Companies Ltd. Sheffield, 1957, 209—210.
12. T. H. HOWIE, J. R. LAKIN, Trans. Brit. Ceramic Society, *46*, 14 (1947).

13. L. NAVIAS, Journal of the American Ceram. Society, *19*, 1—7 (1938).
14. F. H. NORTON, *Refractories*. Mc Graw-Hill Book Company, Inc. New York, 1949, 196.
15. F. TROJER, Radex-Rundschau, *314*, 123—130 (1958).
16. L. RAIT, Iron and Steel Inst., Spec. Rep., **11**, *46* (1952).
17. А. С. БЕРЕЖНОЙ, Огнеупоры, *11*(1958).
18. С. М. ЗУБАКОВ, Огнеупоры, *6*, 275—280 (1960).
19. F. HARDERS, S. KIENOW, *Feuerfestkunde*. Springer-Verlag Berlin, 1960, 796, 659.
20. H. SCHREINER, Radex-Rundschau, 255—260, 1952.
21. W. EITEL, H. KEDESDY, Abhandlungen der preussischen Akademie der Wissenschaften, math.-naturwiss. Kl. *5*, 37—45 (1943).

INDIU SPECTRAL PUR DIN MATERII PRIME INDIGENE*)

DE

MARIA PETRESCU şi VENERA TRIŢĂ

Cîmpul de aplicaţii al semiconductorilor reprezintă unul din domeniile tehnicii moderne care au necesitat şi stimulat producerea pe scară industrială a unor metale puţin cunoscute şi utilizate în trecut. Printre aceste metale se numără şi indiul a cărui producţie pe scară mondială a crescut considerabil în ultimele două decenii (20 t/an în 1942, 300 t/an în 1958), ca urmare a necesităţilor crescînde din domeniile tehnicii în care indiul îşi găseşte principalele sale aplicaţii : construcţia motoarelor de aviaţie unde indiul serveşte ca strat de protecţie pentru cuzineţi şi electronica semiconductorilor în care indiul primeşte utilizări tot mai numeroase.

Într-o lucrare anterioară [1] au fost publicate rezultatele lucrărilor întreprinse pentru extragerea indiului de puritate comercială din subprodusele obţinute la prelucrarea concentratelor zincoase romîneşti. Indiul obţinut în lucrarea menţionată era de puritate 99,9 %, impurităţile pe care le conţinea şi care au fost determinate spectrografic fiind Pb (0,04 %), Sn (0,03 %) Cu (0,02 %) precum şi urme de Bi, Sb, Ag, Zn.

Indiul de această puritate corespunde tuturor utilizărilor sale curente (electrodepuneri pe alte metale pentru protecţia contra coroziunii sau în scopuri decorative, component în aliaje cu aplicaţii speciale, element de aliere pentru îmbunătăţirea caracteristicilor structurale ale altor aliaje etc.) Totuşi pentru utilizare în domeniul semiconductorilor această puritate a indiului este insuficientă, aplicaţiile sale în acest domeniu implicînd un metal de puritate mult mai avansată (peste 99,999 %). În lucrarea de faţă ne-am propus purificarea acestui indiu prin eliminarea impurităţilor pînă la limita sensibilităţii spectrale (10^{-6}), cu obţinerea indiului spectral pur.

Purificarea chimică avansată a indiului este în general dificilă şi în literatură sînt indicate metode diferite, dintre care citǎm :

— dizolvare în soluţie sulfurică ; dublă cementare a impurităţilor întîi pe indiu şi apoi pe zinc ; precipitarea indiului pe aluminiu [2] ;

---

*) Prezenta notă a fost comunicată la consfătuirea „Semiconductorii şi aplicaţiile lor" care a avut loc între 11 şi 13 decembrie 1961, Bucureşti.

— electroliza clorurii de indiu pe catod de mercur și dizolvare anodică controlată a amalgamului obținut [3];

— acțiunea clorului gazos asupra indiului topit, cu formarea monoclorurii de indiu; antrenarea impurităților mai oxidabile în primele porțiuni de monoclorură formată [4];

— purificarea avansată a unei soluții de clorură de indiu urmată de electroliza soluției purificate.

În lucrarea prezentă am adoptat această ultimă cale întrucît caracteristicile electrochimice ale impurităților din indiul supus purificării (Pb, Sn, Cu, Bi, Sb, Ag, Zn) permiteau o adaptare simplificată a metodei de purificare a soluției de clorură de indiu. Examinarea seriei valorilor potențialelor normale de electrod la 25°C pentru indiu și impuritățile conținute (tabela 1), indică posibilitatea eliminării elementelor străine, în două etape:

Tabela 1

Element	Ag	Cu	Bi	Sb	Pb	Sn	In	Tl	Cd	Fe^{II}	Zn	Al
Potențial normal de electrod la 25°C V	+0,799	+0,340	+0,260	+0,20	—0,126	—0,140	—0,330	—0,338	—0,402	—0,441	—0,761	—1,690

— eliminarea impurităților mai electropozitive decît indiul prin cementarea acestora din soluție pe indiu metalic;

— separarea indiului pur prin electroliza soluției purificate prin cementare, impuritățile mai electronegative decît indiul rămînînd în soluția epuizată la electroliză.

Separarea impurităților mai nobile decît indiul (Ag, Cu, Bi, Pb, Sb, Sn) s-a făcut prin cementarea acestora pe indiu dintr-o soluție de clorură de indiu. Indiul de puritate tehnică supus purificării a fost dizolvat într-o soluție 6N de HCl p. a., pentru obținerea unei soluții de clorură de indiu impură de concentrație 20 g In/100 cm^3 și pH=2. În această soluție s-au introdus benzi subțiri de indiu de aceeași calitate, oferind o suprafață activă de cementare de 20 cm^2/100 cm^3 soluție. Cementarea s-a făcut timp de 60 de ore, sub agitare mecanică, la temperatura de 50—60°C. În aceste condiții pe suprafața lamelor de indiu a precipitat o pulbere metalică de culoare întunecată, care analizată spectrografic a arătat că ea constă în majoritate din Pb, Sn, Cu cu prezența în proporții mai mici a Bi, Sb, Ag.

Eliminarea din soluție a impurităților a fost urmărită prin analiza spectrografică a soluției în cursul cementării. Diferența potențialelor normale ale indiului și impurităților, diminuează la scăderea concentrației impurităților în soluție, conform formulei lui Nernst: $E_h = E + \frac{RT}{kF} \log. C.$ Totuși diferența rămîne suficientă pentru continuarea cementării pînă la reducerea concentrației acestor impurități pînă la un nivel de concentrație 10^{-6} (limita sensibilității spectrale). Într-adevăr soluția de clorură de indiu obținută după cementare conținea doar In, cu slabe urme de Zn și Al, elementele mai electropozitive decît indiul (Pb, Sn, Cu, Bi, Sb, Ag) ne mai fiind prezente sau în tot cazul în concentrații inferioare sensibilității metodei de analiză spectrală utilizată (10^{-6} p. la 1 p. In).

Reducerea indiului metalic din soluția de clorură de indiu purificată s-a făcut prin electroliză cu anozi insolubili, în în următoarele condiții:

— compoziția soluției de electroliză (10 g In/100 cm^3 soluție, 10 g NH Cl/100 cm^3 soluție, pH = 2),

— electrozi de grafit, pur,
— densitate catodică de curent 0,18 A/cm^2,
— temperatura obișnuită,
— agitare mecanică.

Pe catodul de grafit s-a depus indiul în strat compact, avînd pe suprafață formațiuni dendritice.

Examinarea spectrografică a indiului obținut nu a indicat decît liniile spectrale ale indiului, nicio linie de impuritate nefiind prezentă; constatarea s-a făcut atît absolut prin identificarea liniilor spectrale, cît și prin comparație cu un etalon de indiu spectral pur.

Purificarea indiului peste această limită se poate face prin metodele fizice specifice tehnologiei materialelor pentru semiconductori (volatilizarea impurităților în vid, topire zonară).

BIBLIOGRAFIE

1. M. PETRESCU, E. ILINESCU, I. TOTH, I. VOICULESCU, Studii și cercetări de metalurgie, *4*, 527 (1960).
2. KLEINERT, DREYER, Z. Erzbergbau Metallhüttenwesen, *3*, iunie, 79 (1948).
3. GAUMANN, SCHWEIZ, Arch. Angew. Vinensch. Techn., **21**, *10* 337—42 (1955).
4. LEBEDEFF, KLEIN, Brevet U.S.A., 2797159, **25** (*6*) (1957).

MŰSZAKI KÖNYVTÁR ORSZÁGOS 1963

OBȚINEREA ZINCULUI DE ÎNALTĂ PURITATE PRIN DISTILARE ÎN VID

DE

SIMION RADU și IOAN NIEDERKORN

Zincul de înaltă puritate se folosește ca reducător în procesul de obținere a siliciului de înaltă puritate din $SiCl_4$ după metoda Beketov [1], ca materie primă pentru prepararea unor compuși intermetalici cu proprietăți semiconductoare, ca reactiv de analiză pentru determinări foarte precise sau ca material pentru prepararea etaloanelor în analiza spectrală.

Pînă în prezent au fost descrise următoarele metode de obținere a acestui metal în stare de înaltă puritate:

1. Rafinarea electrolitică a zincului în baie de $ZnSO_4$ purificat în prealabil [2]—[5].
2. Rafinarea cu folosirea amalgamelor [6]—[9]:
— prin electroliză pe catozi de mercur,
— prin cimentare cu amalgame.
3. Purificarea prin distilare în vid [10]—[12].
4. Purificare prin recristalizare din topituri:
— topire zonală [13]—[14],
— tragerea monocristalelor după metoda Czochralsky [15]—[17].

În lucrarea de față se prezintă unele rezultate obținute la purificarea avansată a zincului prin distilare în vid.

Materie primă folosită în cursul încercărilor a fost zincul marca RRI din coloana de rafinare New-Jersey.

Analiza metalului inițial a fost următoarea (în %): Al $\sim 10^{-3}$; Cd $\sim 10^{-3}$; Ca $\sim 10^{-3}$; Cu $\sim 10^{-3}$; Fe $\sim 10^{-3}$; Pb $\sim 10^{-3}$; Si $\sim 10^{-3}$.

Analizele au fost efectuate prin spectrografiere directă. Nu s-au putut identifica: Ag, Bi, Co, Mn, Ni, Si, Sn.

După cum se vede zincul folosit ca materie primă se situează în clasa de puritate B3 după normele sovietice de clasificare a materialelor pentru semiconductori.

Aparatura și metoda de lucru. Instalația de distilare era formată din cuptorul *1* (fig. 1) care se lega la pompa de vid *2* prin capcanele *3*. Depresiunea se măsura cu un vacuumetru McLleod *4*. Sistemul era prevăzut cu un robinet *5* prin care se putea introduce un gaz inert.

Presiunea remanentă putea fi coborîtă în instalaţie pînă la 0,065 mm col.Hg. Scurgerea medie a aerului în sistem a fost de 0,082 l.mm col.Hg/s.

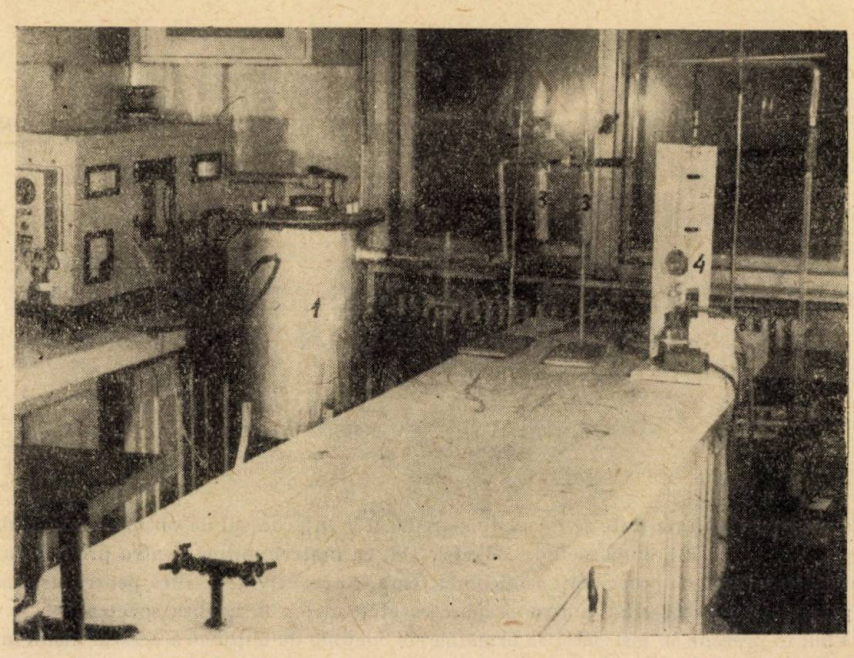


Fig. 1. — Vedere de ansamblu a instalaţiei.

Pentru obţinerea condensatului în stare lichidă s-a folosit un creuzet de grafit prevăzut la partea superioară cu un inel colector detaşabil pe care se aplica o alonje de cuarţ. Pentru

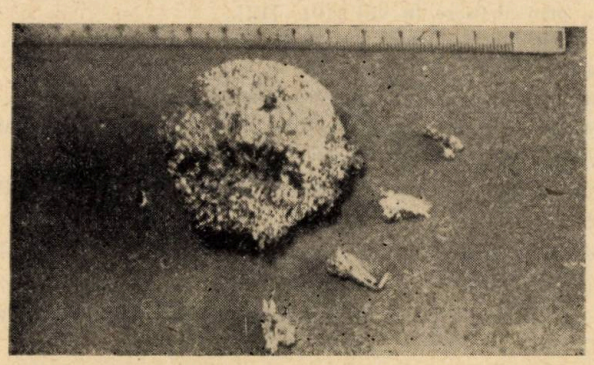


Fig. 2. — Condensat dendritic.

obţinerea condensatului în stare solidă, cuptorul a fost prevăzut în interior cu două stuţuri cu presetupă la care se putea aplica orice fel de tipuri de condensator cu refrigerent.

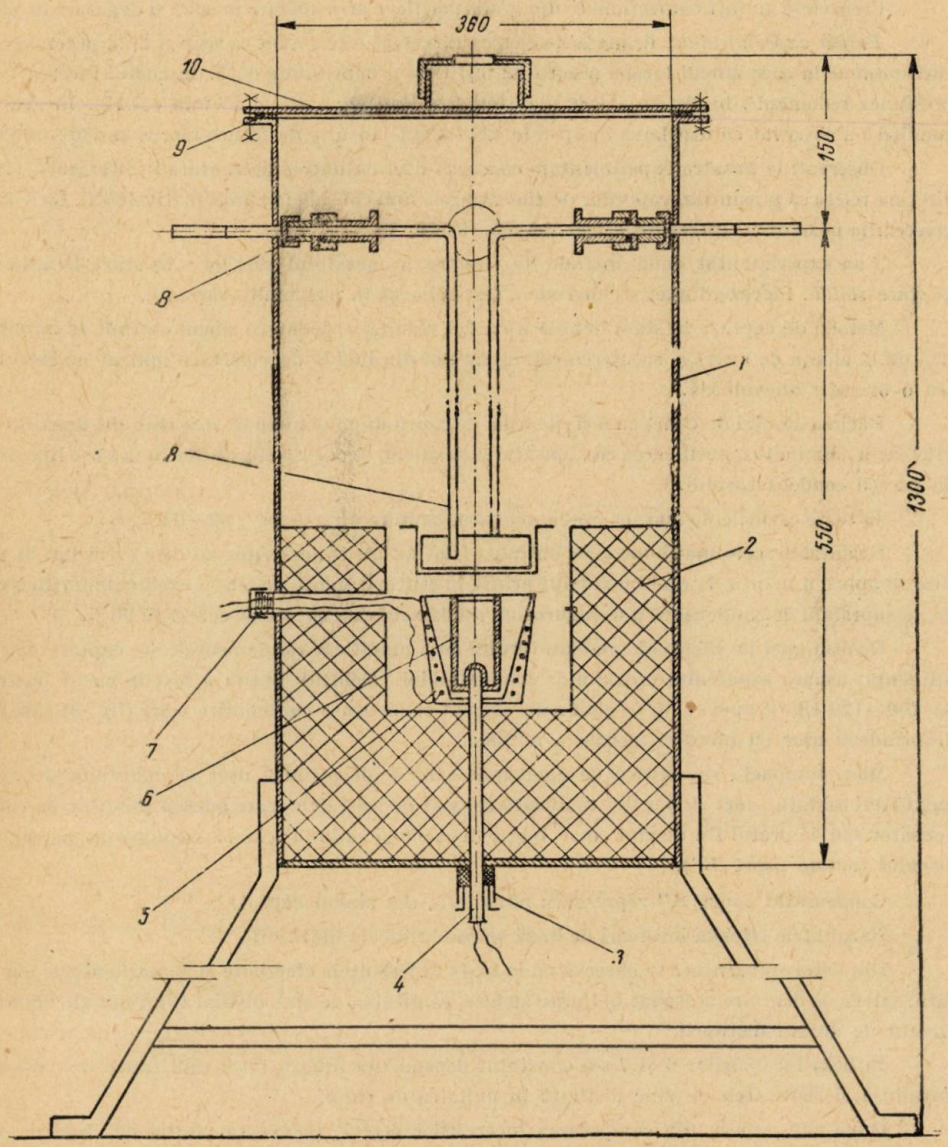


Fig. 3. — Schema construcției cuptorului.

1 — Carcasa cuptorului; *2* — Căptușeală azbest; *3* — Presetupă; *4* — Termocuplu; *5* — Creuzeți Haereus cu încălzire electr.; *6* — Creuzet grafit; *7* — Dop de masă plastică etanșat; *8* — Presetupă cu [țstuț;] *9* — Garnitură; *10* — Capac cu vizor; 11 — Condensator cu disc.

S-a lucrat cu probe de 210—250 g. Înainte de fiecare distilare, cuptorul a fost spălat de 2—3 ori cu un gaz inert şi apoi se conecta sistemul de încălzire.

Creuzetele au fost confecţionate din grafit purificat prin spălare în acizi şi degazare în vid.

Partea experimentală. Prima serie de încercări efectuate a avut ca scop stabilirea temperaturii minime la care zincul începe practic să distile la o depresiune dată. În cursul încercărilor presiunea remanentă în sistem a fost menţinută în limitele 1,20—1,25 mm col.Hg. În aceste condiţii s-a observat că distilarea începea la 420—440°C însă se desfăşura intens la 480—500°C.

Observaţiile noastre experimentale concordă deci cu datele prezentate în literatură [19] din care reiese că presiunea vaporilor de zinc atinge 1 mm col. Hg la aproximativ 460°C. La toate încercările noastre temperatura a fost de 495—510°C.

S-au experimentat două metode de captare a metalului distilat: în stare lichidă şi în stare solidă. Fiecare din aceste metode a fost aplicată în mai multe variante.

Metoda de captare în stare lichidă nu a dat rezultate deoarece zincul obţinut se impurifică de la alonja de cuarţ şi scoaterea condensatului din inelul de colectare aplicat pe creuzet era o operaţie anevoioasă.

Răcirea alonjei de cuarţ cu o serpentină de cupru după o metodă descrisă de Spendlove [12] nu a eliminat impurificarea condensatului cu siliciu, deoarece zincul continua să se lipească pe pereţii condensatorului.

În toate cazurile de mai sus randamentul de captare nu a depăşit 62—64%.

Rezultatele cele mai bune s-au obţinut folosind un condensator cu disc (vezi fig. 3) pe care se aplica o manta de oţel inoxidabil prinsă în ştifturi. Acest sistem a exclus impurificarea de la suprafaţa de condensare şi a asigurat un randament de captare de cel puţin 90%.

Debitul apei de răcire al condensatorului nu a modificat randamentele de captare dar a influenţat asupra aspectului cristalin al condensatului. Debitul optim a fost în cazul nostru de 100—120 l/h ($t°$ apei — 30°C) cînd s-au obţinut condensate cu dendrite mari (fig. 3) care se desprindeau uşor cu pierderi mecanice minime.

Masa compactă dendritică de condensat care se desprindea uşor de mantaua de oţel inoxidabil (notată „sort *A*") a fost analizată separat de cristalele care aderau puternic pe condensator sau de praful fin de zinc (mai bogat în calciu şi cadmiu) care se depunea la marginile discului (notate „sort *B*").

Condensatul „sort *A*" reprezenta circa 80% din zincul captat.

Rezultatele cîtorva încercări de bază se dau în tabela alăturată.

Din datele prezentate se observă că la toate experienţele efectuate la aceeaşi energie debitată, viteza de distilare a oscilat în limite strînse, cantitatea de zinc distilat fiind funcţie liniară directă de durata distilării.

În baza încercărilor 6 şi 7 s-a constatat dependenţa liniară între cantitatea de căldură introdusă şi cantitatea de zinc distilată în unitatea de timp.

După cum reiese, din compararea încercărilor 6 şi 7, reducerea vitezei de distilare în limitele date nu a avut influenţă asupra purităţii zincului distilat.

Se pare că factorul determinant al purităţii zincului obţinut este raportul dintre cantitatea metalului distilat şi cantitatea introdusă iniţial în creuzet. Din încercările efectuate rezultă că volatilizînd pînă la 40—45% din zincul iniţial vom obţine după o singură distilare un condensat foarte pur.

Tabelă

Nr. crt.	Puterea sist. încălzit W	Durata distilării min	Cantit. de zinc introdusă (M) g	Cantit. de zinc distilată (m) g	$\frac{m}{M}$ %	Viteza de distilare g/cm² min	Randam. de captare %	Material analizat	Impurități, %*)					
									Cd	Cu	Pb	Si	Fe	Ca
1	936	15	236	27,8	11,8	0,184	—	Distilat Sort *A*	NI	NI	NI	NI	NI	10^{-4}
2	936	20	251	39,4	15,7	0,186	—	Distilat Sort *A*	NI	NI	NI	NI	NI	10^{-4}
								Distilat Sort B	10^{-4}	10^{-4}	NI	NI	NI	10^{-4}
3	936	25	214	67,8	31,7	0,174	94,2	Distilat Sort *A*	NI	NI	NI	NI	NI	10^{-4}
4	936	25	240	79,7	33,2	0,182	93,8	Distilat Sort *A*	NI	NI	NI	NI	NI	10^{-4}
5	936	30	232	92,3	39,8	0,188	94,0	Distilat Sort *A*	NI	NI	NI	NI	NI	10^{-4}
								Distilat Sort *B*	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}	NI	NI	10^{-4}
6	936	35	223	105,0	47,1	0,195	93,5	Distilat Sort *A*	NI	NI	10^{-4}	NI	NI	10^{-4}
								Distilat Sort *B*	10^{-4}	NI	10^{4-}	NI	NI	10^{-4}
7	748	60	248	118,5	47,8	0,166	94,0	Distilat Sort *A*	NI	10^{-4}	10^{-4}	NI	NI	10^{-4}
								Rezidiu	10^{-4}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-3}–10^{-4}
8	748	90	239	153,9	64,4	0,152	92,0	Distilat Sort *A*	NI	10^{-4}	10^{-4}	10^{-3}	NI	10^{-4}
								Distilat Sort *B*	10^{-4}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-3}	NI	10^{-3}–10^{-4}

*) NI — element neidentificat prin spectrografiere directă.

CONCLUZII

1. S-a construit şi experimentat instalaţia de purificare a zincului prin distilare în vid, folosind ca suprafaţă de condensare oţel inoxidabil răcit cu apă.

2. S-a constatat că influenţa hotărîtoare asupra purităţii zincului obţinut o are raportul dintre cantităţile de metal distilat şi iniţial introdus la distilare.

3. Distilînd 40—45 % din cantitatea iniţială de metal se obţine un zinc conţinînd numai calciu ($\sim 10^{-4}$ %). S-a reuşit deci, mărirea purităţii metalului cu o clasă, de la B3 la B4 (după normativele sovietice).

Primită la redacţie la data de 6 septembrie 1961

BIBLIOGRAFIE

1. Ю. М. Сашков, *Металлургия полупроводников.* Металлургиздат, Москва, 1960.
2. И. С. Пенкина, Е. И. Урубкова, И. Г. Дешевин, К. Л. Федорова, Цветные металлы, *11* (1959).
3. О. А. Хан, Е. И. Урубкова, В. А. Кузнецова, Труды Алтайского Горнометаллургического института, *5*, 76—81 (1957).
4. О. А. Хан, Е. И. Урубкова, В. А. Кузнецова, Рудный Алтай, *1*, 26 — 28 (1958).
5. — Сборник научных трудов Всесоюзного научно-исследовательского института цвет. метал,. *3*, 83—87 (1958).
6. М. Т. Козловский, Химическая наука и промышленность, *4*, 439—443 (1958).
7. А. Т. Нижник, Украинский химический журнал, *1*, 138—140 (1959).
8. П. П. Тыб, Цветные металлы, *8*, 40 — 45 (1958).
9. G. Vongg, Metall, 1959, *5*, 407—411.
10. В. Доманский, А. Крупковский, *Металлургия синьки и кадму.* ПВН Варшава, 308 (1952).
11. В. А. Пазухин, А. Я. Фишер, *Вакуум в металлургии.* Металлургиздат, Москва, 1956.
12. М. Ж. Сплендлове, Вакуум техник, *1*, 15—18 (1957); *2*, *3*, 36—44 (1957).
13. W. G. Pfann, *Zone Melting*, Ed. J. Willey Sons New York, 1958.
14. F. Kotany, Journal of Japan Institute of Metals, *4*, 241—245 (1957).
15. K. Lüche, G. Masing, K. Schroder, Zeitschrift für Metallkunde, *11*, 792—800 (1955).
16. Б. Н. Бушманов, Физика металлов и металловедение, *2*, 310—314 (1957).
17. Б. А. Масленников, В. И. Лихтман, Труды института физической химии АН СССР, 145—149 (1950).
18. * * * *Вакуумная металлургия.* Издательство иностранной литературы, Москва, 1959.
19. Z. Horvath, *Fémkohászati foliamatok termodinamiki számitáss.* Akad. kiadó, Budapest, 1950.

MŰSZAKI KÖNYVTÁR 1883

A. A. РЫЖИКОВ, *Теоретические основы литейного производства* (Bazele teoretice ale turnării). Ediţia a doua, corectată şi completată. Машгиз, Москва, 1961, 447 p., 256 fig., 34 tabele.

Teoria proceselor de turnare a pieselor se bazează în primul rînd pe generalizarea şi sinteza datelor practice şi experimentale, care să se încadreze într-un sistem fizico-matematic, cu o precizie şi o logică în continuă dezvoltare.

Teoria turnării pieselor îmbrăţişează numai anumite procese din ciclul de fabricaţie a pieselor turnate, procese specifice de turnare şi anume : executarea formelor (structura şi proprietăţile amestecului de formare la temperaturi ambiante şi ridicate, la care se toarnă metalul lichid) ; turnarea metalului lichid în cavitatea formei (curgerea metalului lichid), solidificarea şi răcirea metalului lichid în formă (fenomenele de contracţie, de segregaţie) şi realizarea piesei turnate (reacţia dintre metalul lichid şi solid şi materialul formei, realizarea suprafeţei piesei turnate, lucrul formei etc.).

Teoria proceselor de turnare foloseşte în mare măsură legi împrumutate de la alte discipline ca : metalurgia fizică, termotehnica, hidraulica, construcţia de fundaţii etc.

Cunoscînd teoria proceselor de turnare, teoria proceselor metalurgice şi metalurgia fizică, inginerul turnător poate rezolva cu succes problemele legate de realizarea piesei prin turnarea metalului lichid în forme, problema elaborării metalului lichid de calitate şi prelucrarea termică a piesei după scoaterea din formă.

Bazele teoretice ale turnării pieselor, ca ramură de sine stătătoare a ştiinţei aplicate, au fost formulate abia în ultimii 20—30 ani, deşi tehnica turnării pieselor este cunoscută din vremuri străvechi. În ultimul timp ele cunosc o dezvoltare impetuoasă, cauzată de cerinţele tot mai mari ale practicii.

Şcoala sovietică a dat multe lucrări de valoare privind teoria proceselor de turnare. Un rol deosebit de mare l-au avut în dezvoltarea acestei ramuri ştiinţifice lucrările lui I. N. Bogaciov, K. I. Vaşcenko, K. P. Bunin, N. G. Ghirşovici, în domeniul metalurgiei fizice, lucrările lui. I.A. Nehendzi, A. I. Veinik, A. A. Rîjikov, N. V. Ivantov, B. B. Guliaev, A. G. Spasski, P. P. Berg, N. N. Dobrohotov — în domeniul turnării şi solidificării pieselor turnate ; lucrările lui L. M. Marienbah, P. N. Bidulia, N. S. Kreşcianovski, C. N. Miliţin şi alţii — în domeniul elaborării aliajelor destinate turnării pieselor.

Lucrarea prof. A. A. Rîjikov *Bazele teoretice ale turnării* a apărut în prima ediţie în anul 1954, fiind publicată în traducere de Editura tehnică în anul 1957.

Ediţia a doua cuprinde o serie de completări, ţinînd seama de realizările teoretice şi practice obţinute în anii care au trecut de la apariţia primei ediţii.

Structura cărții a rămas practic neschimbată, introducîndu-se doar un singur capitol nou — *Turnarea în intervalul de temperatură lichidus-solidus* (cap. X).

În lucrare se analizează cele mai importante procese de turnare, autorul folosind un bogat calcul termotehnic pentru lămurirea procesului de formare a piesei turnate.

Lucrarea cuprinde 11 capitole. În primul capitol se analizează structura și proprietățile metalului lichid (viscozitatea, tensiunea superficială) mecanismul de topire a metalelor, ecuația generală a stării lichide, curgerea metalului lichid.

În capitolul doi se tratează bazele teoriei solidificării : formarea și creșterea cristalelor (cinetica cristalizării), formarea piesei turnate (deplasarea frontului de cristalizare, în diferite condiții de turnare), determinarea experimentală a procesului de solidificare (metoda scurgerii fazei nesolidificate din piesă, metodele modelării hidraulice și electrice).

Capitolul trei dezvoltă teoria aplicată a contracției volumice și liniare, formarea macro- și microretasurii. Segregația și crăpăturile la cald constituie subiectul capitolelor patru și cinci. Problema gazelor în piesele turnate și a fenomenelor legate de prezența lor este tratată în capitolul șase. Pe larg sînt analizate procesele de răcire a piesei turnate în formă, de apariție a tensiunilor interne în piese (capitolul șapte) și de alimentare cu ajutorul maselotelor a pieselor turnate (capitolul opt).

Capitolul nouă cuprinde date privind construcția și calculul sistemelor de turnare.

Capitolul zece, nou introdus față de ediția veche, se referă la una din cele mai importante deficiențe ale proceselor de obținere a pieselor prin turnare : formarea retasurii și segregației în timpul solidificării, care nu poate fi influențată decît în mică măsură. Tocmai în aceasta constă deosebirea esențială dintre metoda de fabricație a pieselor prin turnare și cea de fabricație prin forjare și matrițare, cînd are loc creșterea compactității și îmbunătățirea omogenității structurii piesei.

De aici importanța studierii turnării metalului în stare de suspensie, avînd temperatura cuprinsă între lichidus și solidus, cînd coexistă faza solidă și cea lichidă. Turnarea pieselor în aceste condiții (desigur, sub presiune) duce la eliminarea defectelor de solidificare, la mărirea duratei de exploatare a formelor, ale căror proprietăți termotehnice pot să influențeze într-o măsură mai mare asupra calității piesei turnate. Din acest punct de vedere, capitolul zece este original și foarte interesant.

Capitolul unsprezece se referă la teoria formei (limitele folosirii formelor crude, variația temperaturii pe secțiunea formei la turnarea pieselor etc.).

Lucrarea recenzată cuprinde un material experimental foarte bogat, generalizează experiența acumulată pînă în prezent și argumentează principiile teoretice mai importante din domeniul proceselor de turnare.

Problemele sînt tratate la un înalt nivel științific.

Lucrarea este scrisă concis și sistematic, în afara unor subcapitole care puteau fi încă prelucrate. Astfel, problema curgerii metalului în forme, este tratată diferit atît în capitolul 1 (pag. 43) cît și în capitolul 9 (pag. 395).

Monografia este destinată inginerilor și cercetătorilor care se interesează îndeaproape de teoria proceselor de turnare, precum și studenților de la facultatea de metalurgie.

L. Sofroni

ИОЗЕФ ПРИБЫЛ, *Некоторые вопросы литейной теории* (Cîteva probleme ale teoriei de turnare). Машгиз, Москва, 1961, 138 p.

Ing. Dr. Iosef Přibyl, şeful catedrei *Turnarea metalelor* a Institutului de mine şi metalurgie din Ostrava (R. S. Cehoslovacă) este cunoscut prin lucrările sale privind teoria celor mai importante procese de turnare a oţelului în piese. Cartea sa *Tuhnuti a nálitkováni odlitku* (Solidificarea şi alimentarea pieselor turnate) apărută în 1954, la Praga şi tradusă în mai multe limbi, aduce un aport preţios la cunoaşterea teoriei şi practicii turnării pieselor din oţel, cartea bazîndu-se pe experienţa bogată a turnătoriilor cehoslovace.

În lucrarea recenzată sînt cuprinse 12 comunicări ţinute de autor în timpul unei vizite făcute în U.R.S.S. În cadrul acestor comunicări-articole sînt analizate acele probleme, care provoacă cele mai multe greutăţi în practica inginerilor metalurgi care se ocupă cu procesele de turnare. Aceste probleme sînt strîns legate de teoria de turnare în general, de proprietăţile de turnare ale oţelului în special, care adesea sînt înţelese în mod static.

Se tratează astfel, problema formării suflurilor tip sită în piesele turnate din oţel; apariţia tensiunilor termice în forme şi miezuri din amestecuri; formarea defectelor de turnare denumite *cruste*; probleme legate de formarea crăpăturilor (externe şi interne), a tensiunilor interne în diferitele stadii de răcire a piesei turnate, precum şi probleme legate de încărcarea termică a lingotierelor. Autorul subliniază în lucrare mai ales latura cinetică a acestor procese.

În problema mecanismului formării suflurilor tip sită în piesele de oţel, I. Přibyl propune o schemă completă a procesului: 1) disocierea vaporilor de apă care provin din formă; 2) oxidarea oţelului la suprafaţa piesei turnate (formarea FeO); 3) reacţia dintre FeO şi C din oţel cu formare de bule de CO; 4) difuzia gazelor (hidrogenului) în bulele de CO. Numărul de sufluri tip sită depinde de concentraţia FeO din oţel, iar mărimea suflurilor (a bulelor) de CO — de conţinutul de hidrogen din oţel.

Deosebit de interesantă este analiza proceselor care au loc în forme şi miezuri din amestecuri, în timpul încălzirii lor. Se arată mecanismul şi cinetica formării crustelor.

În continuare se expun în mod original bazele teoretice şi practice ale turnării pieselor prin metode reversive.

Problema segregaţiei în piesele turnate din oţel este tratată oarecum deosebit. I. Přibyl deosebeşte segregaţia la licuaţie şi filtraţie, acordînd fiecăreia un mecanism de formare deosebit.

Articolele privind formarea tensiunilor interne în piesele turnate din oţel expun într-un mod clar mecanismul procesului şi influenţa diferiţilor factori (dimensiunile piesei, transformările $\gamma \rightarrow \alpha$ etc).

În articolele privind încărcarea termică a lingotierelor, autorul analizează în mod ştiinţific procesul de formare a tensiunilor termice, arătînd condiţiile de realizare a echilibrului termic, cînd lingotierele prezintă o durabilitate mare în exploatare.

Fără să folosească formule complexe, I. Přibyl reuşeşte să prezinte legătura evidentă dintre teoria şi practica proceselor de turnare. Din acest punct de vedere lucrarea este de un mare folos inginerilor din producţie. De asemenea, lucrarea poate fi folosită de cercetători şi studenţi, care se ocupă cu problemele teoriei proceselor de turnare.

L. Sofroni

П. В. ЧЕРНОГОРОВ, Ю. П. ВАСИН, *Получение отливов с чистой поверностью* (Obţinerea pieselor turnate cu suprafaţă curată). Москва, Машгиз, 1961. 143 p., 45 fig., 38 tabele.

După cum se ştie, problema obţinerii unor piese turnate cu suprafaţă curată este una din cele mai dificile probleme actuale ale turnătoriei. Dificultatea obţinerii pieselor turnate cu suprafaţa curată, în forme de nisip, constă în aceea că asupra calităţii suprafeţei, exercită o influenţă simultană un mare număr de factori ca : proprietăţile fizico-chimice şi temperatura metalului lichid, compoziţia şi proprietăţile amestecurilor de formare şi de miez, natura atmosferei gazoase din formă, presiunea metalostatică ş.a.

Prin noţiunea de *curăţenia suprafeţei* se înţelege netezimea suprafeţei piesei turnate fără aderenţă, asperităţi, cruste şi alte defecte de suprafaţă. Este bine cunoscut însă faptul că chiar, în absenţa aderenţelor, asperităţilor, crustelor, suprafaţa piesei turnate nu poate fi ideal netedă ; deci despre asperităţi şi aderenţe ca defecte nu se poate vorbi decît în cazul cînd dimensiunile proeminenţelor sau cavităţilor de pe suprafaţa piesei depăşesc valorile admise.

Turnarea în forme speciale, cum ar fi cochilele, formele coji, modelele uşor fuzibile, asigură obţinerea unor piese turnate cu suprafaţa mai curată decît la turnarea în forme de nisip, dar cea mai mare cantitate de piese turnate (cca. 90 %) se produce în forme obişnuite de nisip.

Avînd în vedere că tendinţa actuală a uzinelor constructoare de maşini este îndreptată către scăderea adaosurilor de prelucrare mecanică a pieselor turnate şi apropierea lor cît mai mult de dimensiunile şi greutatea finită a piesei s-a impus studierea cauzelor defectelor de suprafaţă şi posibilităţilor de preîntîmpinare şi evitare a lor.

Această chestiune se impune cu şi mai multă tărie, dacă luăm în considerare faptul că defectele suprafeţei pieselor turnate, printre care cele mai importante sînt aderenţa, asperitatea excesivă şi crustele, provoacă cheltuieli suplimentare la curăţire şi îngreunează prelucrările ulterioare.

Cartea lui P. V. Cernogorov, I. P. Vaşin prezintă o importanţă deosebită pentrucă tratează influenţa diferiţilor factori şi posibilităţile de obţinere a pieselor turnate cu suprafaţa curată.

Autorii arată că aderenţa este rezultatul interacţiunii dintre amestecul de formare sau amestecul de miez şi suprafaţa piesei turnate.

Lucrări importante despre studiul cauzelor aderenţelor şi măsuri practice de preîntîmpinare au făcut A. A. Rijikov, B. B. Guliaev, R. P. Berg, A. A. Gorşkov, A. M. Liass, I. B. Kumanin, F. D. Obolenţev, P. A. Borsuch, A. D. Popov ş.a.

Cu toate acestea, despre formarea aderenţei nu există încă o teorie unitară şi închegată.

Cartea recenzată are 8 capitole.

În capitolul I se analizează metodele de apreciere a asperităţii suprafeţei pieselor turnate şi a mărimii aderenţei.

Pentru controlul gradului de asperitate a suprafeţei piesei turnate în condiţii de uzină cea mai potrivită este metoda etaloanelor care se compară cu suprafaţa de studiat.

În ceea ce privesc metodele de apreciere a mărimii aderenţei, pentru scopuri practice, nu sînt încă puse la punct.

Capitolul II studiază influenţa diferiţilor factori asupra pătrunderii metalului lichid în pereţii formei şi anume : rolul fenomenelor de suprafaţă, influenţa presiunii metalostatice, dimensiunii grăunţilor de nisip, a gradului de îndesare a amestecului şi conductibilităţii termice a formei, a naturii atmosferei gazoase din formă etc.

În capitolul III este tratată analiza termodinamică a reacţiilor chimice din forma de furnare.

Sînt date reacţiile chimice ce au loc atît în formele de turnare din amestecuri obişnuite, cît şi în cele cu sticlă solubilă sau cromit de Fe.

În capitolul IV este prezentat mecanismul şi produsele interacţiunii metalului cu materialul formei. Autorii prezintă fenomenul interacţiunii oţelului cu amestecurile obişnuite, cu magnezită, cu cromomagnezită, cu amestecuri combinate, cum şi cercetările roentgenografice şi mineralografice ale aderenţei.

Capitolul V studiază interacţiunea termică a metalului cu forma, variaţia temperaturii în forma de turnare, deformarea şi proprietăţile mecanice ale materialelor formei la încălzire,

În capitolul VI autorii tratează problema formelor confecţionate din amestecuri pe bază de cuarţ — arătînd că asupra calităţii suprafeţii pieselor turnate o mare importanţă o are influenţa compoziţiei şi proprietăţilor amestecurilor întrebuinţate la formare..

În aceeaşi ordine de idei capitolul VII tratează formele din amestecuri speciale, pe bază de zirconiu, olivină, cromomagnezită, şamotă etc.

Capitolul VIII cuprinde recomandări asupra alegerii amestecurilor de formare şi de miez în funcţie de metalul care se toarnă, fontă sau oţel, natura formei, uscată sau crudă etc.

Meritul lucrării de faţă constă în faptul că la studiul şi aprecierea calităţii suprafeţei ca şi la recomandările practice pentru îmbunătăţirea calităţii suprafeţei pieselor turnate s-a ţinut seama de influenţa factorilor celor mai importanţi. Diferiţi autori studiind anumite laturi ale fenomenului de aderenţă, au dat răspunsuri diferite la problema formării aderenţei. În încheiere autorii arată că lucrările viitoare referitoare la îmbunătăţirea calităţii suprafeţei pieselor turnate vor trebui să se îndrepte către studierea amestecurilor de formare mai superioare, către posibilitatea reglementării atmosferei gazoase a formei către determinarea interacţiunii între diferiţii factori.

Cartea recenzată, prin nivelul ei tehnico-ştiinţific se adresează personalului tehnico-ingineresc atît din turnătoriile şi laboratoarele uzinelor constructoare de maşini, cît şi din institutele de cercetări.

D. Olărescu

R. GUILLOT, *Le problème de broyage et son évolution. L'aptitude des matériaux au broyage.* Editions Eyrolles et Gautier-Villars, Paris, 1960, 186 p.

Măcinarea, o operaţie foarte importantă pentru multe ramuri industriale se realizează, cu ajutorul unei game largi de maşini, în mod obişnuit cu un consum ridicat de energie.

Importanţa economică a măcinării apare evidentă dacă ţinem seama numai de faptul că în industria cimentului, circa 50 % din consumul total de energie revine măcinării.

Randamentul energetic al măcinării este, după unii autori, de numai 1 %. Chiar dacă, după calcule mai optimiste, acest randament nu este atît de mic, el este totuşi mult mai mic decît în multe alte operaţii industriale. Ca urmare, încă de foarte multă vreme a apărut necesitatea efectuării de aprofundate studii ştiinţifice în acest domeniu — care şi astăzi mai are un caracter empiric — în vederea găsirii unor soluţii care să facă posibilă realizarea în condiţii cît mai economice a măcinării.

Lucrarea lui R. Guillot, *Le problème de broyage et son évolution*, constituie prima încercare de amploare mai mare, de a sintetiza şi analiza vastul material de cercetare din domeniul măcinării, accentuîndu-se în special asupra ultimelor progrese realizate în acest domeniu.

Lucrarea cuprinde patru capitole, însoţite de patru grupe de anexe ataşate fiecare unui capitol ; aceste anexe cuprind dezvoltări ale unor probleme prezentate în capitole.

În primul capitol, după ce scoate în evidenţă multitudinea tehnicilor de măcinare, autorul se ocupă de terminologia utilizată în acest domeniu şi de evoluţia maşinilor de măcinare. Datorită a numeroase cauze, legate, pe de o parte, de natura materialelor, pe de altă parte de scopul pentru care se face măcinarea, autorul constată că este logic să se admită că operaţiile de măcinare pot da loc la diferite *tehnici de măcinare* şi că deci este mai raţional să se vorbească de *tehnici* decît de o tehnică de măcinare.

În ceea ce priveşte terminologia din domeniul măcinării, ea fiind foarte variată, funcţie atît de industriile interesate cît şi de diferitele faze operaţionale în cauză, se impune necesitatea unei clasificări şi unificări pentru care este raţional să se aleagă ca bază dimensiunea produsului.

Privitor la evoluţia aparatelor de măcinare, autorul consideră ca fiind caracteristic pentru aceasta :

— folosirea pe scară din ce în ce mai largă a morilor cu bile şi bare, morile cu bare căpătînd o importanţă crescîndă ;

— cercetările privind cunoaşterea cît mai exactă a funcţionării morilor, a posibilităţilor lor şi a ameliorărilor posibile ;

— interesul crescînd acordat morilor vibrante cu bile ;

— folosirea eventuală a morilor cu viteze supracritice ;

— îmbunătăţirea aparatelor anexe ale circuitelor de măcinare, în special a clasoarelor, precum şi a controlului funcţionării lor.

În grupa de anexe la primul capitol se prezintă o serie de lucrări ale unor cercetători, privind : dinamica internă a morilor cu bile, determinarea raţională a formei căptuşelii morilor cu bile, folosirea vitezelor supracritice, teoria morilor vibrante cu bile, eficacitatea clasoarelor.

Capitolul doi se ocupă cu problema comportării la măcinare a materialelor atît sub aspect calitativ cît şi sub aspect cantitativ, precum şi de metodele luate în considerare pentru definirea şi utilizarea indicilor de măcinabilitate.

Din punct de vedere calitativ se dispune de cercetări foarte numeroase şi concordante, în cadrul cărora se scoate în evidenţă influenţa pe care o au asupra măcinării o serie de caracteristici ale materialelor (duritatea, tenacitatea, granulometria materialului supus măcinării, abrazivitatea, structura şi forma materialelor ş.a.)

Din punct de vedere cantitativ deşi s-au făcut numeroase cercetări pentru definirea indicilor de măcinabilitate, care să permită determinarea caracteristicilor instalaţiilor de măcinare, totuşi nu pare să se fi găsit pînă astăzi un etalon de măsură valabil în toate cazurile.

Studiul cantitativ al comportării la măcinare prezintă dificultăţi deoarece impune determinarea unei serii de mărimi ca : consumul total de energie, energia pierdută prin transmisie, suprafaţa totală produsă, energia superficială.

Dintre acestea numai consumul total de energie poate fi determinat cu precizie.

Capitolul cuprinde o trecere în revistă a metodelor luate în considerare pînă în prezent pentru definirea şi utilizarea indicilor de măcinabilitate, precum şi consideraţii asupra valabilităţii lor.

În grupa de anexe la acest capitol sînt prezentate pe scurt mai multe lucrări care se referă la : descrierea şi funcţionarea maşinilor de încercări cu berbec, principiile metodelor de determinare a indicilor de măcinabilitate bazate pe ipoteza unui lucru util constant, precum şi o serie de cercetări ale lui Papadakis în acest domeniu.

În capitolul trei sînt prezentate şi analizate, dintre diversele teorii ale măcinării, acelea care par mai importante, autorul căutînd să pună în evidenţă domeniile lor de valabilitate şi posibilităţile actuale de folosire a lor. Astfel, sînt prezentate legea lui Rittinger, legea lui Kick,

teoria lui Bond sau a treia teorie, teoria termodinamică a lui Djingenzhian, teoria măcinării libere a lui Carey şi Stairmand, teoria modelelor a lui Andreasen, legile bazate pe studiul repartiţiilor granulometrice (legea lui Gaudin şi legea lui Rosin-Rammler).

Pentru analizarea acestor legi sau teorii autorul le împarte în trei grupe.

Prima grupă, cuprinde teoriile recente care plecînd de la un criteriu sau un grup de criterii de măcinare sînt susceptibile a fi considerate ca avînd o bază ştiinţifică (teoriile lui Djingenzhian, Carey şi Stairmand şi Andreasen).

A doua grupă cuprinde teoriile care au o bază statistică ce gravitează în jurul formulelor de repartiţie granulometrică a produselor (legile lui Gaudin şi Rosin-Rammler precum şi cele mai recente completări făcute în acest sens : relaţia lui Nagakawa, Matsuri şi Okunda, teoria matematică a măcinării a lui Sedlatschek şi Bass, formula lui Svensson ş.a.).

A treia grupă include teoriile, astăzi clasice, a lui Rittinger, a lui Kick şi a lui Bond, precum şi completările la acestea făcute în cursul ultimilor ani : teoria lui Wang, formula lui Papadakis şi formula lui Charles.

Grupa de anexe la acest capitol cuprinde : dezvoltarea matematică a teoriei lui Bond, metode de aplicare a teoriei liberei măcinări a lui Carey şi Stairmand la morile industriale, aplicarea teoriei lui Andreasen la studiul morilor, studiu matematic al formulei lui Rosin-Rammler, teoria matematică a măcinării a lui Sedlatschek şi Bass, relaţia energie- reducerea dimensiunii în măcinare, după Charles.

În ultimul capitol, al patrulea, intitulat : *Despre limitele concepţiei măcinării mecanice*, autorul caută să pună în evidenţă natura bazelor reale ale măcinării mecanice, limitele acesteia din urmă şi posibilităţile eventuale de a ataca problema generală a măcinării pe baze noi. El studiază mecanismul rupturii, energia de suprafaţă (natura, metodele experimentale de măsurare şi calculul ei), aplicarea forţelor interne la reducerea dimensiunii corpurilor solide, efectul adaosurilor de substanţe fizico-chimice (electroliţi, substanţe tensioactive), timpul şi temperatura ca variabile de bază în măcinare.

În partea finală a acestui capitol autorul se ocupă de ipotezele stării fizico-chimice a corpurilor solide şi rolul acesteia în măcinare, arătînd că este posibil ca anumite concepţii noi relativ la starea materiei să fie de natură a deschide noi drumuri studiilor asupra măcinării.

În grupa de anexe la acest capitol sînt prezentate lucrările privind : efectele substanţelor cu activitate superficială asupra măcinării calcarului şi cuarţului, îmbunătăţirea comportării clincherului la măcinarea fină prin absorbţie de corpuri în stare de vapori, clasificarea corpurilor solide după noua concepţie a stării fizico-chimice.

În text se fac trimiteri la peste 100 referinţe bibliografice.

Considerăm că lucrarea, prin vastul material pe care-l prezintă şi prin modul în care analizează principalele probleme care se pun în domeniul teoriei şi practicii măcinării, prezintă o deosebită utilitate pentru specialişti.

B. Georgescu şi *C. Pandelescu*

ROBERT F. ROLSTEN, *Iodide Metals and Metals Iodides*. Ed. J. Wiley & Sons, New York — London 1961. — 442 pagini, 739 referinţe bibliografice.

Obţinerea metalelor şi semiconductorilor cu un înalt grad de puritate, conform cerinţelor tehnicii moderne, necesită punerea la punct a metodelor fizico-chimice de purificare. Între acestea, metoda disocierii iodurilor volatile pe un filament incandescent, descoperită încă din 1925 de

Van Arkel şi de Boer reprezintă un procedeu, care în urma perfecţionărilor recente, a căpătat o mare extindere pentru obţinerea multor elemente în stare pură şi chiar monocristalină.

În această direcţie cartea specialistului american R. F. Rolsten reprezintă o trecere în revistă a cunoştinţelor actuale cu privire la procedeul sintezei şi descompunerii iodurilor, întregit cu date de termodinamică chimică asupra elementelor şi combinaţiilor lor, grupate în ordinea sistemului periodic. Cartea este împărţită în 19 capitole, inegal dezvoltate şi completate cu o serie de anexe privind date asupra iodurilor metalice, necuprinse în text.

În *Introducere* autorul subliniază domeniile tehnicii moderne, care necesită materiale de mare puritate şi în special industria energiei atomice şi fabricarea dispozitivelor electronice.

Capitolul 2 cuprinde o privire istorică, care este însă foarte sumară şi incompletă, necitîndu-se realizările recente ale chimiştilor sovietici, germani, şi francezi în acest domeniu.

Capitolul 3 — denumit *Consideraţii generale* tratează despre aparatura şi condiţiile de lucru.

După părerea noastră acestui capitol trebuia să i se acorde o extindere cu mult mai largă şi aprofundată, în sensul că ar fi fost necesară descrierea perfecţionărilor recente ale metodicei de lucru şi o analiză tehnico-economică a diferitelor variante, deşi asupra acestora se revine în ultimele capitole.

Începînd cu capitolul 4, autorul tratează elementele şi compuşii lor cu iodul, grupîndu-i după sistemul periodic.

Metalele din subgrupele de tranziţie sînt tratate cu precădere, datorită eficienţii preponderente a metodei iodurilor. La începutul fiecărui capitol se intercalează cîte un paragraf în care se enumeră principalele proprietăţi fizice ale elementelor, trecîndu-se apoi la descrierea chimismului formării şi descompunerii iodurilor respective, cît şi a proprietăţilor lor fizico-chimice. Sub acest raport cartea cuprinde multe date inedite şi sistematizate corect. Autorul prezintă şi o serie de date originale, fiind el însuşi descoperitorul procedeului de preparare a pentaiodurii de niobiu şi al procesului tehnologic de obţinerea niobiului şi tantalului de mare puritate prin metoda iodurilor.

Trebuie subliniat că modul de tratare, deşi cuprinde multe date chimice, este totuşi de ordin metalurgic, adică analiza se face în special pe baza diagramelor de echilibru şi a transformărilor de faze.

Deosebit de valoroase sînt datele cu privire la titan, zirconiu, niobiu, wolfram, uraniu, reniu şi cele referitoare la metalele din grupa fierului şi metalele platinice. Pentru purificarea înaintată a metalelor rare şi disperse, se găsesc indicaţii în mai multe capitole, dintre care cele cuprinse în capitolul 12, despre galiu, indiu şi thaliu le considerăm de un real folos.

Autorul acordă atenţia cuvenită materialelor semiconductoare şi în special siliciului şi germaniului, în capitolul 13. Seleniul şi telurul nu sînt cuprinse în carte, deşi considerăm că ar fi fost necesar aceasta pentru întregirea problemei materialelor semiconductoare. Capitolul 14 se referă la arsen, stibiu şi bismut.

Capitolul 15 tratează despre lantanide şi actinide. În această privinţă sînt prezentate date prea puţine, probabil datorită lipsei de material documentar, din partea autorului, deşi după literatura sovietică de specialitate în acest domeniu s-ar fi putut cita rezultate concludente.

Capitolul 16 este deosebit de interesant, tratînd despre obţinerea aliajelor şi compuşilor prin codepunere din stare de vapori. În capitolul 17 se descriu alte două metode pentru obţinerea metalelor prin procedeul iodurilor şi anume : evaporarea sub formă de film, aplicată la tetraiodura de titan şi disocierea halogenurilor metalice într-un cuptor cu arc, aplicată pentru tetraclorura sau tetraiodura de zirconiu. În capitolul 18 se dau indicaţii cu privire la recuperarea iodului rezultat de la disocierea iodurilor.

Ultimul capitol intitulat *Considerații finale* recapitulează condițiile de depunere în cazul diferitelor metale, și în special factorii care influențează creșterea cristalelor și descompunerea iodurilor. Anexele, referințele bibliografice și un index alfabetic pe materii valorifică urmărirea textului.

În ansamblu cartea recenzată reprezintă un îndreptar util pentru cercetătorii și inginerii metalurgiști și chimiști care lucrează în domeniul extragerii și purificării metalelor, în special al metalelor rare, a materialelor pentru tehnica nucleară și semiconductoare.

Marius Protopopescu

J. D. LUBAHN, R. P. FELGAR, *Plasticity and Creep of Metals.* Ed. J. Wiley & Sons — New York — London 1961, 608 p.

Deformarea și curgerea plastică a metalelor continuă încă să fie considerată din două puncte de vedere diferite : din punct de vedere pur mecanic, din care s-a dezvoltat teoria matematică a plasticității, care abstractizează fenomenele, neținînd seama de structura internă a materialelor și din punctul de vedere al metalurgiei fizice, care pornind de la rolul imperfecțiunilor structurale a reușit să interpreteze o bună parte din esența fizică a fenomenelor, prin teoria dislocațiilor.

În cartea recenzată, autorii (profesorul de metalurgie J. D. Lubahn de la școala de mine din Colorado și inginerul R. P. Felgar, cercetător în problemele tehnologiei materialelor pentru aviație și rachete), încearcă să sintetizeze aceste două puncte de vedere sub forma unei noi discipline de contact între științe, denumită *metalurgia mecanică*, care ar avea drept obiect studiul comportării materialelor metalice sub acțiunea eforturilor mecanice.

Cartea este împărțită în 15 capitole, referințele bibliografice fiind grupate la sfîrșitul fiecărui capitol.

În primele capitole se trec în revistă principalele categorii de eforturi și deformări sub raport geometric și de rezistență a materialelor. Cartea nu aduce nimic nou în această privință și tratarea reprezintă o schematizare didactică.

Începînd cu capitolul III intitulat *Tipurile de deformare* se intră în obiectivul propus. Astfel capitolul IV tratează despre *Elasticitate* dezvoltîndu-se progresiv de la legea lui Hooke pentru eforturi uniaxiale, la eforturi multiaxiale și trecîndu-se la mecanismul elasticității. Un aspect pozitiv al lucrării îl formează exemplificările cu referire la probleme aplicative, ca de exemplu : cazul unei conducte sub presiunea internă, fotoelasticitatea, tensiuni reziduale, abateri de la elasticitate, anizotropia elastică etc.

Capitolul 5 intitulat : *Plasticitatea cînd efectele timpului și vitezei sînt mici* tratează despre deformările plastice simple și curgerea continuă și discontinuă. Interesante sînt problemele de instabilitate plastică și curbele de curgere, care prezintă puncte de instabilitate.

Pe bună dreptate se acordă o mare extindere în tratare, (circa 100 pagini) capitolului 6, intitulat *Comportarea la fluaj* (Creep Behavior). Se face o analiză minuțioasă a fenomenelor de fluaj pentru diferite materiale. Totuși problematica este departe de a fi epuizată și multe fenomene sînt tratate în mod unilateral. Aceste insuficiențe se datorează în special faptului că bibliografia consultată nu este completă. Nu sînt citate tocmai lucrările remarcabile ale specialiștilor sovietici care au adus contribuții de seamă în acest domeniu, în special lucrările lui I. A. Oding.

Mai departe, autorii încearcă în capitolul 7 să facă o generalizare și o tratare matematică a fenomenelor, referindu-se la *ecuația de stare mecanică*. Totuși datorită complexității sarcinii propuse ei nu reușesc pe deplin. La fel în capitolul 8 care analizează *curgerea plastică sub stări de eforturi multiaxiale*. Pentru ilustrarea formulărilor teoretice se prezintă o serie de probleme despre *Acțiunea eforturilor multiaxiale la temperaturi joase* (cap. 9) și despre *Fluajul anelastic* (cap. 10). Cu toate străduințele autorilor de a se ancora în concretizarea aspectelor structurale, tratarea rămîne totuși pe poziția mecanicistă.

Abia de la capitolul 11 înainte, încep să se intercaleze problemele metalurgice, din care se aleg fenomenele de *îmbătrînire sub tensiune, restabilirea și efectele ei asupra comportării la deformare, durificarea secundară* etc. Se face o analiză numerică a datelor asupra fluajului cu referire în special la oțelurile aliate.

Capitolul 12 tratează despre efectul Bauschinger și alte fenomene de hysteresis mecanic, iar capitolul 13 despre *Curgerea plastică anizotropă*. În capitolul 14 se revine asupra *Fluajului sub eforturi multiaxiale* și cartea se încheie cu probleme ilustrative, cu aplicație la fluajul unui disc rotativ.

Merită subliniat că la sfîrșitul fiecărui capitol sînt înserate cîteva probleme, propuse pentru rezolvare cititorului pentru a-și verifica cunoștințele dobîndite. Textul este bogat ilustrat cu diagrame și tabele numerice, care sînt discutate și folosite în aplicarea tematicei.

În ansamblu, cartea reprezintă o lucrare interesantă, dar cu toate încercările autorilor de a se cuprinde și aspectele metalurgice, considerăm că totuși nu s-a reușit depășirea concepțiilor mecaniciste și cartea lasă încă netratate unele probleme cu privire la transformările structurale din materialele metalice, supuse la eforturi.

Cartea are un pronunțat caracter didactic, dar prezintă interes ingineresc și în special în problemele efectelor eforturilor multiaxiale și ale fluajului.

Marius Protopopescu

122

LUCRĂRI APĂRUTE ÎN EDITURA ACADEMIEI R.P.R.

MECANICĂ APLICATĂ

P. P. TEODORESCU, **Probleme plane în teoria elasticităţii**, 996 p. + 6 pl., 42,80 lei.

N. TIPEI, V. N. CONSTANTINESCU, AL. NICA, O. BIŢĂ, **Lagăre cu alunecare (Calcul, proiectare, ungere)**, 436 p., 23,70 lei.

CONSTRUCŢII

E. ZAHARESCU, **Contribuţii la studiul capacităţii portante a fundaţiilor**, 200 p. + 4 pl., 16,40 lei.

V. VISARION, **Elemente pentru calculul plăcilor curbe subţiri elastice**, 386 p., 16,80 lei.

AUTOMATIZARE

*** **Probleme de automatizare II. Folosirea maşinilor electronice de calcul în industrie şi economie (Consfătuirea asupra maşinilor electronice de calcul — ianuarie 1960)**, 171 p., 8,55 lei.

*** **Probleme de automatizare III. Sesiunea asupra problemelor teoretice şi practice privitoare la automatizările industriale — 13 octombrie 1960**, 188 p., 8,80 lei.

C. PENESCU, **Automatica şi telemecanica sistemelor energetice**, vol. III, 417 p. + 9 pl., 30,20 lei.

GR. C. MOISIL, **Circuite cu tranzistori**, vol. I, 142 p., 8,25 lei.; *vol. II*, 156 p., 8,55 lei.

Din

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

au apărut :

anul I, 1956, 2 n-re (a 5 lei);
anul II, 1957, 4 n-re (nr. 1—2, dublu, 10 lei ; nr. 3 şi 4, a 5 lei);
anul III, 1958, 4 n-re (a 6 lei);
anul IV, 1959, 4 n-re (a 6 lei);
anul V, 1960, 4 n-re (a 6 lei);
anul VI, 1961, 4 n-re (a 6 lei).
anul VII, 1962, nr. 1 (6 lei).

Numerele curente se găsesc de vînzare la

LIBRĂRIA ACADEMIEI R. P. R.

Bucureşti, Calea Victoriei nr. 27, sau la orice librărie ştiinţifică din ţară.

Se pot comanda şi prin poştă la secţia „Cartea prin poştă" de pe lîngă Librăria Academiei R.P.R., sau la librăria

„CARTEA PRIN POŞTĂ"

Bucureşti, str. Biserica Enei nr. 16, raionul 30 Decembrie.

Abonamentele se fac la oficiile poştale, prin factorii poştali şi difuzorii voluntari din întreprinderi şi instituţii.

Pentru străinătate, cererile de numere izolate sau de abonamente se fac prin Întreprinderea de stat pentru comerţ exterior „CARTIMEX" I.S.C.E., str. Aristide Briand nr. 14, sau Căsuţa poştală 134—135, Bucureşti.

I. P. 2, c. 1032

Lei 6.—

F 1162

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

3

ANUL VII
1962

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

3

ANUL VII

1962

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

COMITETUL DE REDACȚIE

I. HUBER PANU, membru corespondent al Academiei R.P.R. — *redactor responsabil*; I. SOFRONI — *redactor responsabil adjunct*; GH. VANCI; O. BOLGIU; TR. DUMITRESCU; ȘT. MANTEA; I. CORNEA; R. FISCHGOLD — *secretar de redacție.*

STUDII ȘI CERCETĂRI DE METALURGIE
apare de 4 ori pe an

CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE
Str. Foișorului nr. 41

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

Tomul VII, nr. 3 1962

SUMAR

Pag.

METALURGIE FIZICĂ

TR. DUMITRESCU, C. ST. IONESCU şi M. SOLACOLU, Cercetări cu privire la transformarea izotermă a austenitei în unele oţeluri aliate şi nealiate 283

M. PROTOPOPESCU, ST. ZAMÎRCĂ, N. PETRESCU şi V. TRIŢĂ, Rezistivitatea electrică a indiului în funcţie de gradul de puritate 305

METALURGIA PULBERILOR

A. DOMŞA, L. BOTHA, A. PÁLFALVI şi L. SANDOR, Segmenţi de piston din pulberi metalice 319

METALURGIA METALELOR NEFEROASE

E. PINCOVSCHI şi E. TONCA, Studiul desulfurării piritelor în medii inerte . . 329

PREPARAREA MINEREURILOR ŞI MATERIALE AUXILIARE

R. DINESCU, Comportarea la udarea de către topituri a unor oxizi refractari 337

APLICAREA IZOTOPILOR RADIOACTIVI ÎN METALURGIE

EL. LĂBUŞCĂ, M. ALECU şi I. MIRION, Studiul identificării surselor de impurificare cu incluziuni nemetalice exogene a oţelurilor elaborate în cuptoarele Siemens-Martin 351

PROBLEME NOI ÎN METALURGIE

I. TRIPŞA, Producerea feromanganului afinat din minereuri sărace şi fosforoase prin aluminotermia zgurii manganoase lichide 361

INFORMAŢII 367

RECENZII 371

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE
CENTRE DE RECHERCHES MÉTALLURGIQUES

ÉTUDES ET RECHERCHES DE MÉTALLURGIE

Tome VII, nº 3 1962

SOMMAIRE

Page.

MÉTALLURGIE PHYSIQUE

TR. DUMITRESCU, C. ST. IONESCU et M. SOLACOLU, Recherches sur la transformation isotherme de l'austénite des aciers alliés ou non alliés . . 283

M. PROTOPOPESCU, ST. ZĂMÎRCĂ, N. PETRESCU et V. TRIŢĂ, Résistivité de l'indium en fonction du degré de pureté 305

MÉTALLURGIE DES POUDRES

A. DOMŞA, L. BOTHA, A. PÁLFALVI et L. SANDOR, Segments de piston faits avec des poudres métalliques 319

MÉTALLURGIE DES MÉTAUX NON FERREUX

E. PINCOVSCHI et E. TONCA, Étude de la désulfuration des pyrites en milieux inertes 329

PRÉPARATION DES MINERAIS ET MATÉRIAUX AUXILIAIRES

R. DINESCU, Comportement des oxydes réfractaires humectés par une masse fondue 337

APPLICATIONS DES ISOTOPES RADIOACTIFS À LA MÉTALLURGIE

EL. LĂBUŞCĂ, M. ALECU et I. MIRION, Identification des sources d'impurification par des inclusions non métalliques exogènes des aciers élaborés dans les fours Siemens-Martin 351

PROBLÈMES NOUVEAUX EN MÉTALLURGIE

I. TRIPŞA, Production du ferromangane affiné à partir des minerais pauvres et phosphoreux, par aluminothermie des scories manganeuses liquides . . 361

INFORMATIONS 367

COMPTES RENDUS 371

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

АКАДЕМИЯ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ
ЦЕНТР МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

ТРУДЫ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПО МЕТАЛЛУРГИИ

Том VII, № 3 1962

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ

Т. ДУМИТРЕСКУ, К. Ш. ИОНЕСКУ и М. СОЛАКОЛУ, Исследование изотермического превращения аустенита в некоторых легированных и нелегированных сталях 283

М. ПРОТОПОПЕСКУ, Ш. ЗЭМЫРКЭ, Н. ПЕТРЕСКУ и В. ТРИЦЭ, Удельное электрическое сопротивление индия в зависимости от степени чистоты 305

ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

А. ДОМША, Л. БОТА, А. ПАЛФАЛВИ и Л. ШАНДОР, Поршневые кольца из порошковых металлов 319

МЕТАЛЛУРГИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Е. ПИНКОВСКИЙ и Е. ТОНКА, Изучение десульфурации пиритов (серного колчедана) в инертных средах 329

ОБРАБОТКА РУД И ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Р. ДИНЕСКУ, Поведение некоторых жароупорных окислов (огнеупоров) при смачивании расплавленной массой 337

ПРИМЕНЕНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ В МЕТАЛЛУРГИИ

Э. ЛЭБУШКЭ, М. АЛЕКУ и И. МИРИОН, Выявление источников загрязнения экзогенными неметаллическими включениями сталей, выплавленных в мартеновских печах 351

НОВОЕ В МЕТАЛЛУРГИИ

И. ТРИПША, Производство аффинированного ферромангана из бедных и фосфористых руд путем алюминотермии жидкого марганцевистого шлака 361

ИНФОРМАЦИИ 367

РЕЦЕНЗИИ 371

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ

CERCETĂRI CU PRIVIRE LA TRANSFORMAREA IZOTERMĂ A AUSTENITEI ÎN UNELE OȚELURI ALIATE ȘI NEALIATE

DE

TR. DUMITRESCU, C. ST. IONESCU și M. SOLACOLU

Cercetarea transformării austenitei la răcire continuă în funcție de viteza de răcire — care a constituit mult timp singura metodă de investigație în domeniul transformărilor ce intervin în oțeluri în cursul tratamentelor termice — nu a condus la cunoașterea intimă și completă a acestui proces, deoarece nu a permis urmărirea procesului în desfășurarea sa în timp.

Cercetarea procesului de formare a constituenților prin această metodă era discontinuă. Din acest motiv, nu au fost cunoscute decît unele din structurile care pot să rezulte din transformarea austenitei, și anume numai structurile perlitice și martensitice, deși în unele oțeluri aliate apăreau structuri care nu puteau fi încadrate în structurile amintite. Intervalul de temperaturi cuprins între intervalul perlitic și cel martensitic rămăsese încă neexplorat.

Cercetarea transformării austenitei la temperatură constantă, în intervalul subcritic, constituie un mijloc prețios, care, pînă în prezent, a făcut posibilă realizarea de progrese remarcabile în domeniul tratamentelor termice, atît din punct de vedere științific, cît și practic.

Această metodă de cercetare permite cunoașterea cineticii formării constituenților la orice temperatură în domeniul subcritic, și ca urmare poate conduce la formarea unei imagini complete a relației dintre temperatură, durata transformării și structurile rezultate, concretizată în diagramele *TTT*, transformare-temperatură-timp.

Fiind posibilă, prin această metodă, explorarea intervalului de temperaturi cuprins între intervalul perlitic și cel martensitic, s-au pus în evidență structuri noi, cu caracteristici proprii în ceea ce privește procesul de formare, aspectele micrografice și proprietățile fizico-mecanice, cunoscute sub denumirea de structuri intermediare sau bainitice.

Diagramele *TTT*, combinate cu curbele de răcire, stabilite pentru epruvete cu diferite secțiuni, furnizează de asemenea date orientative,

suficient de apropiate de realitate, cu privire la procesul de transformare a austenitei la răcire continuă [1], [2].

Din punct de vedere practic, diagramele *TTT* constituie baza pentru stabilirea condiţiilor de tratamente termice izoterme, care sînt aplicabile pentru piesele cu dimensiuni mici, din oţeluri carbon sau oţeluri puţin aliate, şi pentru piese cu dimensiuni medii din oţeluri mult aliate. Diagramele *TTT* pot fi folosite cu succes în stabilirea condiţiilor de lucru pentru tratamentele clasice, cu răcire continuă, ca în alegerea mediilor de răcire, în conducerea răcirii pentru evitarea tensiunilor interne şi deformării pieselor şi în stabilirea, pentru un oţel dat, a secţiunii maxime ce se poate trata termic, în anumite condiţii.

Cercetarea transformării izoterme a austenitei a condus, în plus, la introducerea de noi procese tehnologice de tratament termic, care dau, în general, rezultate superioare, atît în ceea ce priveşte proprietăţile fizico-mecanice, cît şi cu privire la evitarea crăpăturilor, menţinerea formei şi dimensiunilor pieselor.

Totuşi nu se poate afirma că s-a făcut prea mult în acest domeniu, sau că rezultatele obţinute sînt complete. Astfel, dacă ne referim la poziţia curbelor din diagramele *TTT* ale unor oţeluri se constată incertitudini şi chiar unele lacune [1].

Prezenta lucrare face parte dintr-o serie de lucrări care au ca obiectiv stabilirea diagramelor *TTT* pentru oţelurile romîneşti şi aprofundarea cunoştinţelor referitoare la procesul de formare a constituenţilor. În felul acesta autorii speră că vor contribui la crearea condiţiilor necesare conducerii ştiinţifice a proceselor de tratamente termice şi că vor putea să adaoge cîte o mică verigă la lanţul cunoştinţelor actuale legate de transformarea austenitei.

CONDIŢIILE DE LUCRU

Cercetările au fost făcute pe cinci oţeluri hipoeutectoide pentru arcuri, din care un oţel carbon, două oţeluri aliate cu siliciu, un oţel aliat cu crom şi unul aliat cu crom, siliciu şi vanadiu. În tabela 1 sînt arătate compoziţiile chimice ale oţelurilor studiate.

Tabela 1

Calitatea oţelului	Compoziţia chimică								
	C%	Si%	Mn%	Cr%	V%	S%	P%	Ni%	Cu%
Arc 6	0,58	0,32	0,75	0,04	—	0,018	0,04	0,04	0,18
Arc 5	0,40	1,65	0,90	0,04	—	0,016	0,05	0,03	0,18
Arc 4	0,55	1,74	0,77	0,06	—	0,010	0,022	0,04	0,12
Arc 2	0,55	0,28	0,86	1,00	—	0,010	0,016	0,06	0,10
Arc 1	0,59	1,74	0,77	1,06	0,14	0,008	0,017	0,04	0,16

Cinetica transformării izoterme a austenitei a fost stabilită pe cale dilatometrică, determinîndu-se dilataţia absolută, cu o instalaţie cu sen-

sibilitate mare, proiectată de autori și realizată de Centrul de cercetări metalurgice al Academiei R.P.R. [3].

Epruvetele folosite au avut dimensiunile : diametrul 3,4 mm și lungimea 25 mm. Epruvetele au fost obținute prin strunjire din sîrme cu diametrul de 6—8 mm, iar final au fost rectificate cu o toleranță, față de dimensiunile indicate, de $\pm$ 0,01 mm. În vederea omogenizării structurii, epruvetele au fost recoapte timp de 8 ore la 925°C, în vid, cu răcire în cuptor. În stare finală epruvetele nu au prezentat urme de decarburare.

Mărimea ereditară a grăunților de austenită a fost determinată prin metoda cementării, la 925°C, timp de 8 ore, cu încălzire și răcire lentă. Mărimea grăunților de austenită a fost apreciată după STAS 5490-56.

Încălzirea pentru austenitizare a fost efectuată pentru toate oțelurile la 850°C, timp de 15 minute.

Pentru austenitizare și transformare izotermă au fost folosite băi de metale topite. Pentru asigurarea unei uniformizări rapide a temperaturii băii și epruvetelor, cît și a temperaturii în secțiunea epruvetelor, tuburile de cuarț ale dilatometrului au fost prevăzute cu deschideri largi, în vederea realizării unui contact intim și rapid între epruvetă și baia metalică. Reglarea și menținerea temperaturii de austenitizare au fost efectuate cu o precizie de $\pm$ 5°C. Temperatura de transformare a austenitei a fost menținută cu o precizie de $\pm$ 1°C.

Pentru completarea și definitivarea datelor obținute dilatometric, precum și pentru determinarea naturii constituenților rezultați în urma transformării austenitei, au fost efectuate și cercetări microscopice pe epruvete sub formă de discuri cu diametrul de 6 mm și grosimea 1 mm. Pentru oțelurile care au o perioadă de incubație mică au fost folosite epruvete sub formă de plăcuțe cu lungimea de 10 mm, lățimea 3 mm și grosimea 0,5 mm.

Transformarea izotermă a austenitei a fost studiată, pentru fiecare oțel, în intervalul *Ac1-Ms*. Determinările, atît dilatometrice cît și microscopice, au fost făcute, în intervalul amintit, din 20 în 20°C și în unele cazuri chiar din 10 în 10°C, pentru fiecare temperatură efectuîndu-se 4—5 determinări dilatometrice și 5—10 determinări microscopice. Începutul transformării s-a considerat la 1% austenită descompusă, iar sfîrșitul transformării la 99% austenită descompusă.

Temperaturile critice *Ac3* și *Ac1* au fost stabilite dilatometric, prin metoda dilatației absolute, folosind o viteză de încălzire de 2°C/minut.

Punctul *Ms* a fost determinat prin aceeași metodă, folosind epruvete cu dimensiunile : diametrul 1,5 mm și lungimea 10 mm.

În jurul temperaturii presupuse ca *Ms*, calculată orientativ cu formula lui Nehrenberg și a lui Popov [1], [4], [5], s-au făcut o serie de determinări pentru a se ajunge cît mai aproape de valoarea reală a lui *Ms*. Metoda constă în călirea și menținerea izotermă a epruvetelor, la diferite temperaturi în jurul lui *Ms*. La temperaturi mai mari, decît *Ms*, și într-un interval de timp mai mic decît durata de incubație a bainitei, dilatometrul nu înregistrează nici o transformare. La temperaturi inferioare temperaturii *Ms*, apariția martensitei în timpul răcirii epruvetei sub *Ms*, pînă

la temperatura de călire, provoacă dilatația epruvetei. Formarea martensitei avînd loc numai pe măsură ce temperatura scade, dilatația epruvetei este proporțională cu cantitatea de martensită şi deci cu diferența dintre *Ms* şi temperatura la care se formează martensita.

Ca urmare, orice dilatație înregistrată într-un interval de timp mai mic decît cel indicat de prelungirea curbei de început de formare a bainitei, nu poate să aibă loc decît la temperaturi inferioare punctului *Ms*. O condiție esențială pentru determinarea corectă a lui *Ms* este că suma duratei de răcire a epruvetei şi duratei de uniformizare a temperaturii epruvetei şi a băii de călire să fie mai mică decît perioada de incubație, indicată de curba de separare a bainitei sau de prelungirea acesteia. Această metodă permite determinarea punctului *Ms*, în cazul oțelurilor cu călibilitate mică, cu o precizie de $\pm$ 5°C.

Pentru completare şi verificare s-a folosit, în paralel, metoda Greninger şi Troiano [6], folosind epruvete sub formă de plăcuțe cu dimensiunile 3/10/1 mm. Metoda prezintă însă inconvenientul că determinarea punctului *Ms* este legată de aprecierea subiectivă la microscop a unei cantități foarte mici de martensită revenită, ceea ce este relativ foarte dificil.

În tabela 2 se arată valorile punctelor *Ms* ale oțelurilor cercetate şi cele calculate cu formulele lui Nehrenberg şi Popov.

Tabela 2

Calitatea oțelului	Valorile punctului *Ms*, °C		
	Determinat dilatometric	Calculat după Nehrenberg	Calculat după Popov
Arc 6	275	296	292
Arc 5	308	370	367
Arc 4	280	230	288
Arc 2	275	268	268
Arc 1	275	250	241

REZULTATELE OBȚINUTE

1. Diagramele transformării izoterme a austenitei

În tabela 3 sînt cuprinse valorile perioadelor de incubație ale transformării austenitei în ferită, perlită şi bainită şi valorile perioadei de sfîrşit de transformare, pentru intervalul 700—250°C, din 50 în 50°C, pentru toate oțelurile studiate. În aceeaşi tabelă sînt indicate limita superioară a intervalului bainitic şi temperatura de început de formare a martensitei, *Ms*.

Tabela 3

Valorile perioadelor de început și de sfîrșit de transformare în intervalul 700–250°C

Calitatea oțelului		700°C	650°C	600°C	550°C	500°C	450°C	400°C	350°C	300°C	250°C
Arc 6	t_1	200	9,0	3,5	2,5	2,8	—	—	—	—	
	t_2	10 000	30	5,0	3,0	6,0	—	—	—	—	
	t_3	—	—	—	—	—	4	8	21	35	
	t_4	—	250	22	14	25	60	170	550	1 700	
						475°C				275°C	
Arc 5	t_1	7,0	4,0	3,0	3,0	4,0	—	—	—	—	
	t_2	600	12	6,4	8,5	—	—	—	—	—	
	t_3	—	—	—	—	10	6	4,8	7	—	
	t_4	—	80	23	60	420	600	2 100	900	—	
					517°C			308°C			
Arc 4	t_1	2,3	4,5	3,8	53	6,2	5,2	—	—	—	
	t_2	4,0	4,5	3,8	8,9	—	—	—	—	—	
	t_3	—	—	—	—	65	5,2	7,7	14	23	
	t_4	1 000	42	23	55	620	280	490	8 000	9 000	
					508°C					280°C	
Arc 2	t_1	—	—	—	—	50	—	—	—	—	
	t_2	10 000	37	33	165	1 000	—	—	—	—	
	t_3	—	—	—	—	100	21	34	72	110	
	t_4	—	230	160	810	2 300	2 400	610	1 300	2 300	
					520°C					275°C	
Arc 1	t_1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	t_2	40	14	28	190	2 300	—	—	—	—	
	t_3	—	—	—	—	—	350	33	58	95	
	t_4	270	53	140	1 200	40 000	100 000	100 000	9 500	4 500	
						508°C				275°C	

t_1 = începutul formării feritei
t_2 = începutul formării perlitei
t_3 = începutul formării bainitei
t_4 = sfîrșitul transformării austenitei

Figura 1 reprezintă diagrama *TTT* a oțelului Arc 6, *) oțel carbon hipoeutectoid, cu 0,58 %C, construită pentru intervalul cuprins între 700°C și *Ms* 275°C.

Curbele de început și de sfîrșit de transformare a austenitei au o formă simplă, cu mici abateri, apropiată de forma literei C. Curba de început de transformare prezintă o ușoară deviere spre axa ordonatelor, în intervalul 350°C-*Ms*.

Curba de sfîrșit de transformare prezintă un punct de întoarcere la 475°C, astfel că este formată din două curbe distincte. Însă, devierea punctului de întoarcere față de prelungirea celor două curbe este foarte mică.

Transformarea austenitei este inițiată de formarea feritei în intervalul 700—540°C și de formarea bainitei în intervalul 540—275°C. În intervalul 700—475°C transformarea austenitei se continuă cu separare de perlită. Curba de început de separare a perlitei este o curbă C al cărei punct terminus coincide cu punctul de întoarcere al curbei de sfîrșit de transformare, de la 475°C. Domeniul perlitic *Ar'*, cuprins între 721 și 475°C și cel bainitic *Ar''*, care se extinde de la 540 la 275°C, se suprapun în domeniul 540—475°C. În acest domeniu transformarea austenitei, inițiată de separarea bainitei, se continuă cu formarea perlitei.

Devierea curbei bainitice la 350°C marchează limita dintre domeniul bainitei superioare și cel al bainitei inferioare. Autorii au arătat într-o lucrare anterioară [7] că mecanismul formării bainitei superioare se deosebește de cel al bainitei inferioare și că în general trecerea de la mecanismul bainitei superioare la cel al bainitei inferioare se desfășoară într-un interval de temperatură. Este esențial faptul că formarea bainitei inferioare este însoțită de o dilatare a epruvetelor, aproximativ dublă în raport cu cea provocată de formarea bainitei superioare, ceea ce se reflectă foarte clar pe curbele cineticii transformării austenitei. În aceeași lucrare, autorii au arătat că trecerea din domeniul bainitei superioare în cel al bainitei inferioare este totdeauna pusă în evidență de o deviere a curbei de început de transformare a austenitei, mai mult sau mai puțin pronunțată, în funcție de compoziția chimică a oțelului.

În cazul oțelului Arc 6, curbele cineticii formării bainitei arată că trecerea de la bainita superioară la cea inferioară se produce între 340—360°C.

Curbele de început și de sfîrșit de transformare sînt relativ apropiate de axa ordonatelor. Perioada de incubație prezintă un minim la cotul perlitic, 540°C, de 2,5 secunde. Creșterea perioadei de incubație, atît la temperaturi superioare, cît și inferioare cotului perlitic nu este mare. Astfel, la 650°C perioada de incubație este de 10 secunde, iar la 300°C este de 35 secunde.

Perioada de transformare are valoarea minimă de 11,5 secunde, la cotul perlitic. La 650°C, perioada de transformare este de 240 secunde, iar la 300°C, are valoarea de 1 660 secunde.

---

*) Diagrama a fost stabilită în paralel și cu metoda termomagnetică, de ing. Nicolae Drăgan.

În figura 2 este arătată diagrama *TTT* a oțelului Arc 5, oțel hipoeutectoid, cu 0,40 %C și 1,65 %Si. Diagrama a fost stabilită pentru intervalul 700—308°C, limita inferioară fiind temperatura *Ms*.

Curba de început de transformare a austenitei este compusă din două curbe C, care întretaie orizontala temperaturii de 470°C în același punct, astfel că domeniul de incubație prezintă două minime. Ramura inferioară a curbei de început de transformare prezintă o ușoară modificare de direcție între 350 și 308°C. Curba de sfîrșit de transformare prezintă un punct de întoarcere la 500°C, ramura a doua a curbei fiind foarte puțin deviată față de direcția primei ramuri, din domeniul temperaturilor superioare.

Curba de început de formare a perlitei este o curbă C, a cărei ramură inferioară intersectează curba de început de separare a bainitei și apoi devine asimptota orizontalei 510°C, intersectînd curba de sfîrșit de transformare.

La temperaturi cuprinse între 700 și 510°C transformarea austenitei începe cu separarea de ferită și se continuă cu formarea de perlită. Între 520 și 470°C formarea feritei este urmată de separarea de bainită. Între 470 și 308°C, austenita se transformă exclusiv în bainită.

În domeniul 520—510°C, domeniul *Ar'* și domeniul *Ar''* se suprapun. În acest domeniu transformarea austenitei este inițiată de formarea feritei și se continuă cu formarea bainitei și apoi a perlitei.

Curbele cinetice ale procesului de formare a bainitei arată că trecerea de la mecanismul formării bainitei superioare la cel al bainitei inferioare se desfășoară în intervalul 340—360°C, așa după cum indică orientativ și schimbarea direcției curbei de început de formare a bainitei de la 350°C.

Domeniul de incubație este foarte îngust, minimul din domeniul perlitic fiind de 3 secunde, iar cel din domeniul bainitic fiind de 4,8 secunde. Perioadele maxime de incubație au de asemenea valori relativ mici. Astfel, la 700°C perioada de incubație este de 7 secunde, la 470°C, la punctul de întoarcere al curbei de început de transformare, incubația durează 7 secunde, iar la 310°C incubația este de 12 secunde.

La cotul perlitic care se plasează la 600°C, perioada de transformare este minimă, fiind de 20 secunde. La 650°C, perioada de transformare este de 76 secunde, iar la 350°C transformarea durează 9 000 secunde.

Din curbele cineticii transformării austenitei, arătate în figura 3, se observă că în domeniul *Ar''* procesul de formarea bainitei se desfășoară relativ rapid pînă la 50 % austenită transformată, iar apoi procesul devine lent, și cu atît mai lent cu cît temperatura este mai mică. Astfel, la 330°C, deși după 80 secunde se transformă 50 % austenită, pentru transformarea totală a austenitei este necesară o durată de 20 000 secunde.

Luînd ca termen de comparație diagrama *TTT* a oțelului Arc 6, constatăm că prezența siliciului în proporție de 1,65 % și a carbonului în proporție de 0,40 % — două condiții care favorizează separarea feritei în cantitate mai mare — determină împărțirea curbei de început de transformare a austenitei în două ramuri distincte, ramura bainitică fiind puțin mai îndepărtată de axa ordonatelor decît cea feritică, și în plus

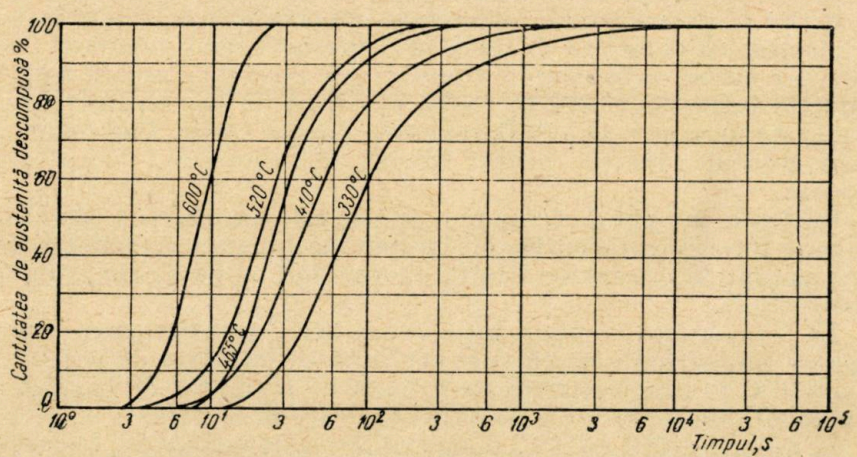


Fig. 3. — Curbele cineticii transformării izoterme a austenitei în oţelul Arc 5 la diverse temperaturi din domeniul perlitic şi bainitic.

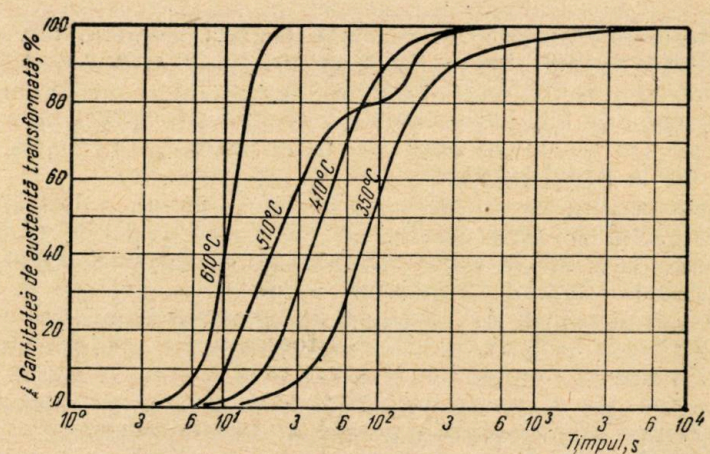


Fig. 5. — Curbele cineticii transformării izoterme a austenitei în oţelul Arc 4 la diverse temperaturi din domeniul perlitic şi bainitic.

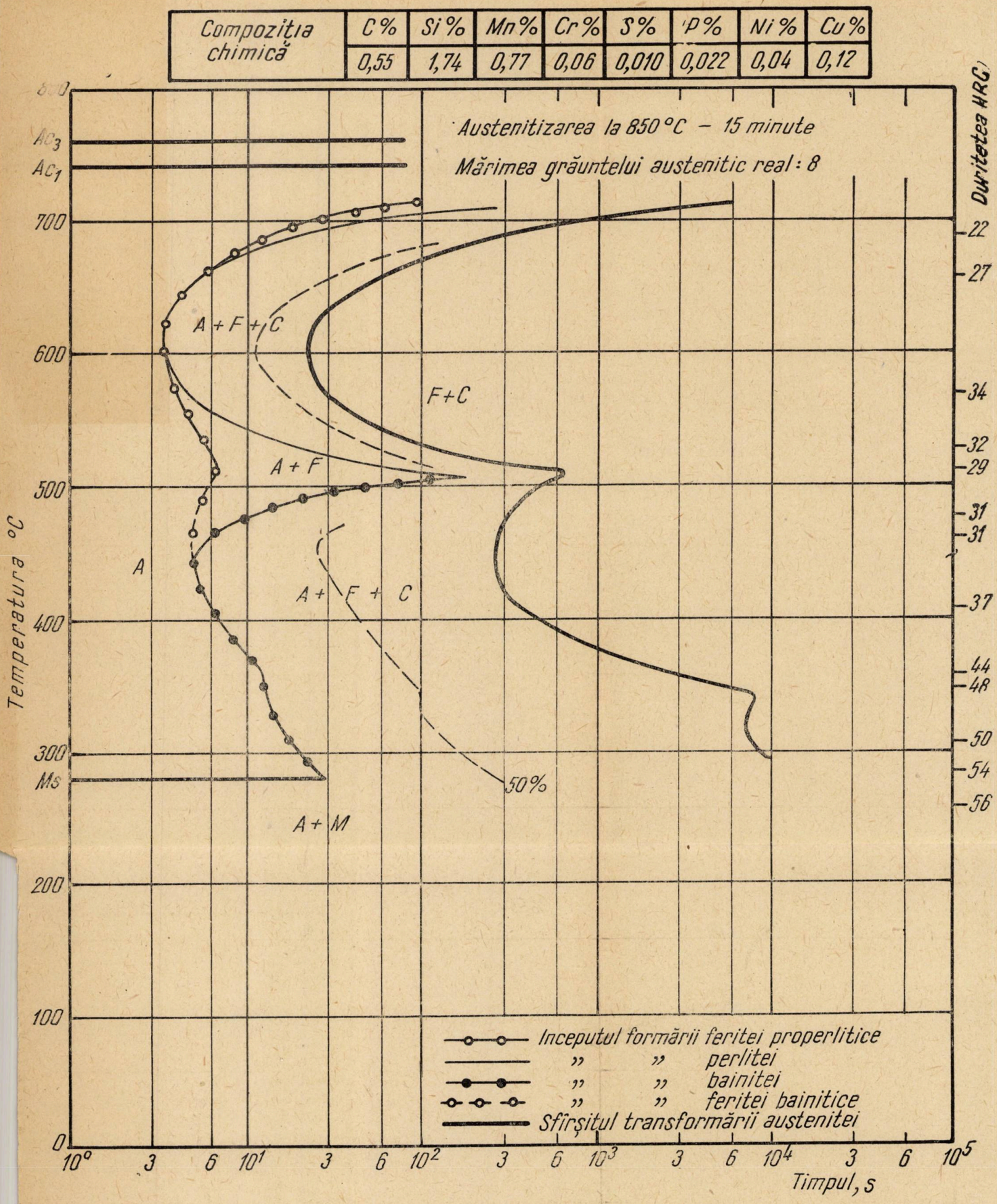


Fig. 1. — Diagama *TTT* a oțelului Arc 4.

distanțarea curbelor de separarea feritei și perlitei, ceea ce se manifestă prin creșterea cantității de ferită.

Diagrama transformării izoterme a austenitei pentru oțelul *Arc*4 este reprezentată în figura 4. Diagrama a fost construită pentru intervalul cuprins între *Ac*1, 741°C, și *Ms*, 280°C.

Diagrama *TTT* a oțelului Arc 4, care are 0,55 %C și 1,74% Si se aseamănă foarte mult cu diagrama *TTT* a oțelului Arc 5, atît în ceea ce privește forma curbelor cît și poziția lor față de axa ordonatelor. Deosebirile care există sînt neesențiale și considerăm că își au originea în diferența ce există între conținutul de carbon al celor două oțeluri, oțelul Arc 5 avînd cu 0,15 %C mai puțin decît oțelul Arc 4.

Curba de început de transformare a austenitei este compusă din două ramuri în formă de C, care se îmbină cu o racordare dulce la intersecția lor cu orizontala temperaturii de 508°C. Ramura inferioară a curbei de început de transformare prezintă o ușoară deviere, în formă de C, în intervalul 360°C-*Ms*. Curba de sfîrșit de transformare prezintă două puncte de întoarcere, unul la 508°C, iar al doilea la 347°C, și trei ramuri în formă de C.

Curba de început de formare a perlitei și curba de început de formare a bainitei sînt două curbe C, care se întîlnesc la 508°C. În domeniul limitat de temperaturile 660 și 590°C, curba de început de formare a perlitei coincide în mod practic cu curba de început de formare a feritei.

În domeniul *Ar'*, cuprins între 741 și 508°C, transformarea austenitei este inițiată de formarea feritei și se continuă cu formarea perlitei între temperaturile 741—660°C și 590—508°C. În același domeniu, între 660 și 590°C separarea feritei proeutectoide nu poate fi sesizată distinct, deoarece intervin durate foarte mici și o cantitate mică de ferită.

Domeniul *Ar'* este complet separat de domeniul *Ar''* prin orizontala temperaturii de 508°C, care trece prin trei puncte de întoarcere ale curbelor de început și de sfîrșit de transformare. În domeniul *Ar''*, de la 508 pînă la 460°C, transformarea austenitei începe cu formarea de ferită și se continuă cu formarea de bainită superioară.

Sub temperatura de 460°C bainita este singurul constituent rezultat din transformarea izotermă a austenitei.

Trecerea de la domeniul bainitei superioare la cel al bainitei inferioare, după cum s-a arătat anterior [7], are loc între 395°C și 340°C, interval care încadrează începutul devierii curbei bainitice, de la 347°C, din diagrama *TTT*.

Ca și în cazul oțelului Arc 5, domeniul de incubație este îngust și prezintă două minime, cu aproximativ aceeași poziție relativă față de axa ordonatelor. Astfel, perioada minimă de incubație din domeniul perlitic este de 3,8 secunde la cotul perlitic — la 600°C —, iar perioada de incubație minimă din domeniul bainitic este de 5,2 secunde la cotul bainitic, la 450°C.

Maximele domeniului de incubație au de asemenea valori relativ mici. Astfel, la 700°C perioada de incubație este de 22 secunde, la 508°C este de 6,8 secunde, iar la 300°C are valoarea de 22 secunde.

Atît în domeniul perlitic cît şi în cel bainitic transformarea austenitei este completă. Perioada minimă de transformare în domeniul perlitic este de 20 secunde, la cotul perlitic, iar în domeniul bainitic are valoarea minimă de 27,5 secunde la cotul bainitic. În domeniul bainitic perioada de transformare creşte continuu pe măsură ce temperatura scade sub cotul bainitic. Astfel, la 300°C, în apropierea temperaturii *Ms*, perioada de transformare este de circa 9 000 secunde.

Curbele cineticii formării bainitei (fig. 5) arată o încetinire a procesului după ce s-a transformat 50 % din austenită, fapt constatat şi în cazul oţelului *Arc*5, şi cauzat probabil de prezenţa siliciului în proporţie mare şi eventual de conţinutul în mangan. În aceeaşi figură, curba cineticei transformării austenitei pune în evidenţă la 510°C formarea a doi constituenţi şi anume a feritei şi a perlitei.

În figura 6 este reprezentată diagrama *TTT* a oţelului Arc 2, oţel hipoeutectoid cu 0,55 %C şi 1,06 % Cr. Diagrama acoperă intervalul 700—275°C, limita inferioară fiind temperatura de început de formare a martensitei.

Curba de început de transformare a austenitei este formată din două ramuri în formă de C, care se întîlnesc la intersecţia cu orizontala temperaturii de 533°C. Ramura superioară se continuă dincolo de punctul de intersecţie cu ramura inferioară, pînă la intersecţia cu orizontala temperaturii de 460°C. Ramura inferioară a curbei de început de transformare prezintă o deviere de direcţie, spre axa ordonatelor, în intervalul 370°C-*Ms*.

Curba de sfîrşit de transformare prezintă un punct de întoarcere la 460°C, cele două ramuri ale curbei avînd forma de C. Punctul de întoarcere al curbei de sfîrşit de transformare coincide cu punctul terminus al ramurii superioare a curbei de început de transformare.

În domeniul 728—533°C austenita se transformă numai în perlită. Între 533 şi 460°C transformarea austenitei este iniţiată de formarea feritei. Bainita se separă în domeniul limitat de temperaturile 520 şi 275°C. Între 533 şi 520°C separarea feritei este urmată de separarea perlitei. La temperaturi cuprinse între 520 şi 460°C transformarea austenitei începe cu formarea feritei şi se continuă cu formarea de bainită şi apoi de perlită. Deci, domeniul perlitic şi cel bainitic se suprapun în intervalul 520—460°C.

La temperaturi mai mici de 460°C, pînă la 275°C, austenita se transformă numai în bainită.

Curbele cineticii transformării izoterme a austenitei arată că modificarea mecanismului de formare a bainitei se desfăşoară în intervalul 355—380°C, care încadrează începutul devierii curbei de transformare a austenitei în bainită, semnalată anterior.

Curba de început de transformare a austenitei este mult mai distanţată de axa ordonatelor decît curbele similare din diagramele anterioare. Domeniul de incubaţie prezintă două minime, unul perlitic şi altul bainitic, cel bainitic avînd o valoare mai mică decît cel perlitic, adică invers decît în cazul oţelurilor aliate cu siliciu.

Minimul perlitic de la cotul perlitic, corespunzător temperaturii 623°C, are valoarea de 25 secunde, iar minimul bainitic de la cotul bainitic,

Compoziția chimică	C %	Si %	Mn %	Cr %	S %	P %	Ni %	Cu %
	0,55	0,28	0,86	1,00	0,010	0,016	0,06	0,10

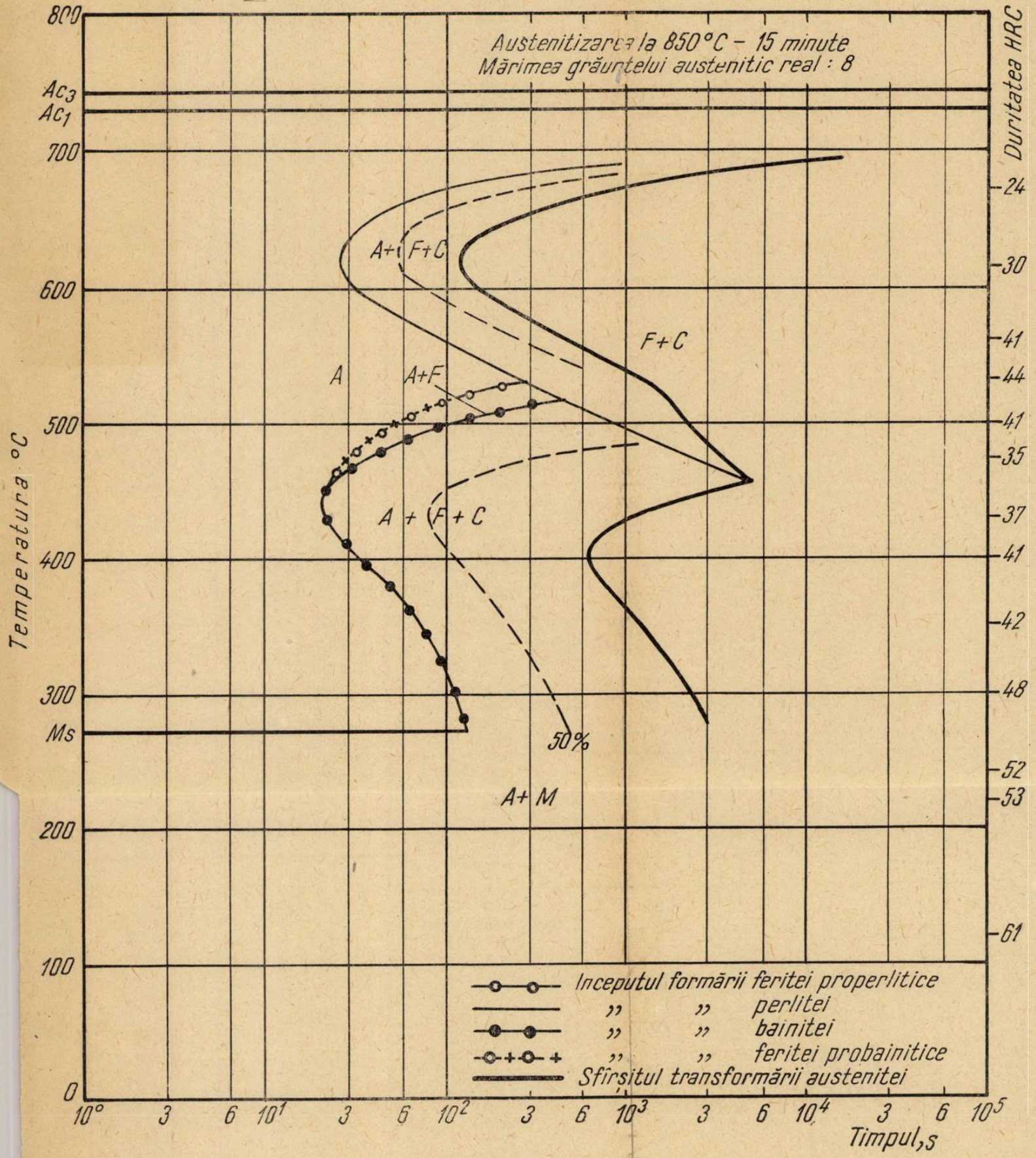


Fig. 6. — Diagrama *TTT* a oțelului Arc 2.

care se plasează la temperatura de 440°C, are valoarea de 20 secunde. Durata incubației la 670°C este de 80 secunde, iar la 530°C, la punctul de întoarcere al curbei de început de transformare, atinge valoarea de 260 secunde. Sub cotul bainitic perioada de incubație crește cu scăderea temperaturii, astfel că la 300°C, în apropierea punctului *Ms*, incubația durează 110 secunde.

Transformarea austenitei este completă la toate temperaturile. Durata minimă de transformare în domeniul perlitic este de 95 secunde, la cotul perlitic, iar în domeniul bainitic este de 570 secunde, la 410°C, la cotul curbei de sfîrșit de transformare bainitică.

Diagrama *TTT* a oțelului Arc 1, aliat cu 1,74 % Si, 1,06 % Cr și 0,14 % V, este redată în figura 7. Diagrama a fost stabilită pentru intervalul cuprins între 768°C-*Ac1* — și 275°C-*Ms*.

Curba de început de transformare a austenitei este compusă din două ramuri în C, care se întîlnesc la intersecția lor cu orizontala temperaturii de 508°C.

Cele două ramuri delimitează între ele un domeniu în care austenita are o stabilitate foarte mare.

Ramura inferioară a curbei prezintă în intervalul 300°C-*Ms*, o deviere ușoară spre axa ordonatelor.

Locul geometric al punctelor de sfîrșit de transformare îl constituie două curbe C, separate, care nu se întîlnesc în cadrul diagramei.

În domeniul delimitat de *Ac1* și temperatura punctului de întoarcere a curbei de început de transformare, austenita se transformă în perlită. Între 508°C și *Ms* austenita se transformă exclusiv în bainită.

Curbele cineticii transformării austenitei în bainită [7] arată că mecanismul procesului de formare a bainitei superioare se schimbă între 380 și 345°C, și că la temperaturi mai mici se formează bainita inferioară. Acest fenomen se reflectă pe curba de început de transformare bainitică prin devierea ei în intervalul 360°C-*Ms*.

Domeniul de incubație prezintă două minime, unul la cotul perlitic — la 645°C — și altul la cotul bainitic — la 425°C —. Valoarea minimului perlitic este de 14 secunde, iar a celui bainitic este de 30 secunde. La temperaturi superioare și inferioare celor două minime, perioada de incubație crește. La 700°C incubația durează 40 secunde iar la 508°C, punctul de întoarcere al curbei de început de transformare, valoarea incubației este de 3 500 secunde. Sub cotul bainitic perioada de incubație crește, de așa natură încît la 300°C, în apropierea punctului *Ms*, atinge valoarea de 95 secunde.

În domeniul perlitic transformarea austenitei este completă. Perioada minimă de transformare este de 38 secunde, la cotul perlitic. La 530°C transformarea perlitică durează 37 700 secunde.

În domeniul bainitic, pînă la temperatura de 370°C, transformarea austenitei nu este completă. Astfel, la 440°C, după o menținere de 30 ore, nu se transformă decît 80 % din austenită. La temperatura de 310°C durata transformării bainitice este minimă, avînd valoarea de 4 200 secunde.

Oțelurile Arc 1 și Arc 2 prezintă, ca și oțelurile aliate cu siliciu, fenomenul de încetinire a procesului de formare a bainitei după ce austenita

s-a transformat în proporţie de 50 %, însă este cu mult mai redus ca intensitate. Astfel, în oţelul Arc 5 ,la 410°C, 50 % din austenită se transformă în 42 secunde, iar restul se transformă în 2 200 secunde, deci de 52 ori mai încet, în timp ce în oţelul Arc 2 la 420°C, 50 % din austenită se transformă în 90 secunde iar restul în 700 secunde deci numai de circa 8 ori mai încet.

2. Structurile rezultate din transformarea izotermă a austenitei

Ferita iniţiază transformarea austenitei într-un interval de temperaturi, mai mare sau mai mic, în funcţie de compoziţia chimică a oţelului. Astfel poate să apară numai în domeniul *Ar'*, ca în cazul oţelului Arc 6, în domeniul *Ar'* şi *Ar''*, însă în *Ar''* numai la temperaturi superioare cotului bainitic, aşa cum apare în oţelurile Arc 4 şi Arc 5, şi în domeniul de suprapunere a lui *Ar'* şi *Ar''*, ca în oţelurile Arc 5 şi Arc 2.

În literatura de specialitate sînt recunoscute două tipuri de ferită, ferita proeutectoidă, care se separă înaintea perlitei, şi ferita probainitică, aceea care se formează înaintea bainitei.

Autorii consideră că în identificarea constituenţilor este necesar a se lua în considerare nu numai succesiunea în timp a separării acestora, ci şi individualitatea lor structurală atît în timpul transformării, cît şi final.

Admiţînd acest criteriu, autorii au constatat, aşa cum se va arăta în continuare, că ferita care se separă înaintea bainitei este de două tipuri distincte. Unul din tipuri îl constituie ferita care se formează înaintea bainitei şi care îşi păstrează individualitatea structurală în cursul transformării austenitei şi final, bainita separîndu-se ulterior, ca un constituent complet distinct. Această ferită o denumim în cursul lucrării *ferită probainitică*. Al doilea tip are o individualitate structurală numai în primele momente ale transformării, iar ulterior îşi pierde treptat caracteristicile iniţiale, ca urmare a precipitării de carburi, participînd împreună la constituirea bainitei. Acest al doilea tip îl vom denumi *ferită bainitică*.

Ferita properlitică iniţiază procesul de transformare a austenitei în domeniul *Ar'*. La temperaturi apropiate de limita superioară a domeniului *Ar'*, ferita se separă sub formă de cristale individuale, poligonale, la limitele grăunţilor de austenită (fig. 8). Prin creşterea acestor cristale şi prin apariţia altor germeni de ferită se formează o reţea continuă, cu limite cu ondulaţii relativ dulci (fig. 9). Pe măsură ce temperatura de transformare a austenitei scade şi se apropie de cotul perlitic, ferita are o tendinţă din ce în ce mai mare de creştere aciculară, acele fiind fie individuale, fie grupate în pachete. Cristalele de ferită care apar la limitele grăunţilor de austenită, în număr cu atît mai mare cu cît temperatura este mai mică, se unesc şi dau naştere unei reţele subţiri de ferită din care cresc ace spre interiorul grăunţilor de austenită. În plus, se observă tendinţa de apariţie a acelor de ferită în interiorul grăunţilor de austenită, fără legătură cu reţeaua periferică (fig. 10, 11, 12). La cotul perlitic şi, îndeosebi, sub cotul perlitic, acele de ferită predomină, fiind prezente în toată masa grăunţilor de austenită (fig. 13, 14, 15, 16). Se poate afirma

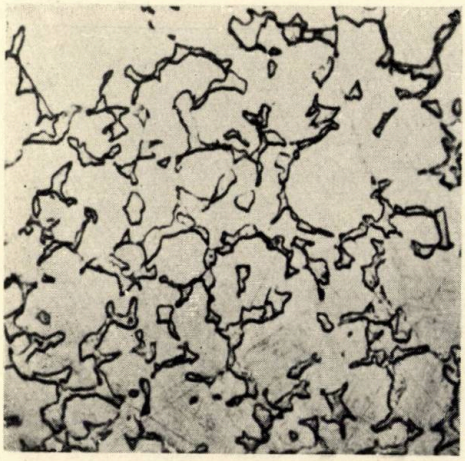


Fig. 8. — Microstructura oțelului Arc 4; austenitizare 15 min la 850°C, menținere 50 s la 680°C.
Ferită properlitică în cristale individuale, poligonale, la limitele grăunților de austenită. Atac nital; × 500.

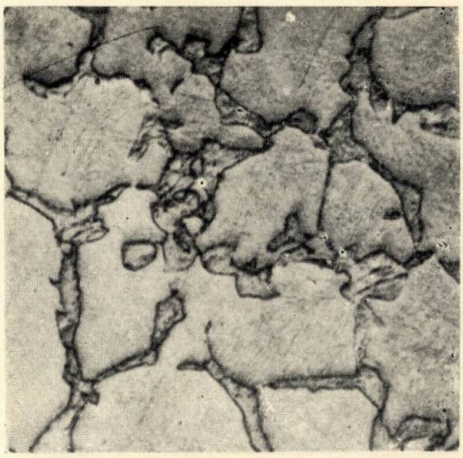


Fig. 9. — Microstructura oțelului Arc 6; austenitizare 15 min la 850°C, menținere 200 s la 660°C.
Ferită properlitică în rețea continuă. Atac nital; × 500.

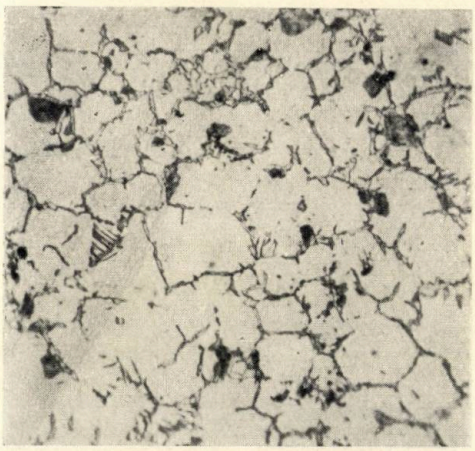


Fig. 10. — Microstructura oțelului Arc 6; austenitizare 15 min la 850°C, menținere 12 s la 630°C.
Rețea subțire, ace individuale și grupate în pachete de ferită properlitică; puțină perlită în grăunți semisferici. Atac nital; × 200.

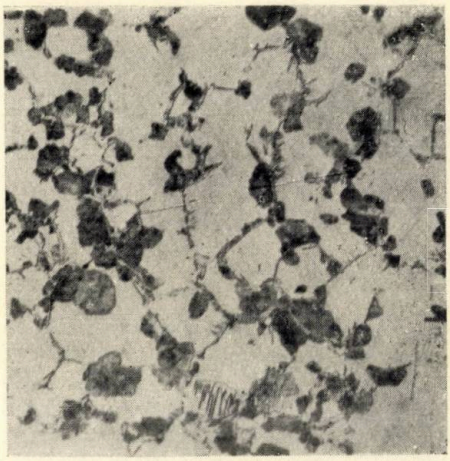


Fig. 11. — Microstructura oțelului Arc 6; austenitizare 15 min la 850°C; menținere 9 s la 600°C.
Rețea și ace de ferită properlitică în grăunții de austenită; grăunți sferici și semisferici de perlită. Atac nital; × 200.

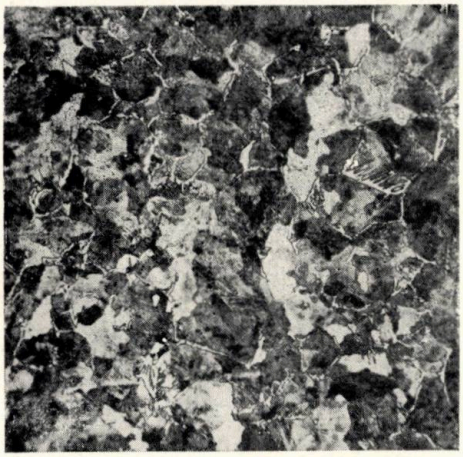


Fig. 12. — Microstructura oțelului Arc 6; austenitizare 15 min la 850°C, menținere 20 s la 600°C.
Transformare totală. Rețea și ace de ferită properlitică în grăunții de austenită, grăunți de perlită. Atac nital; × 200.

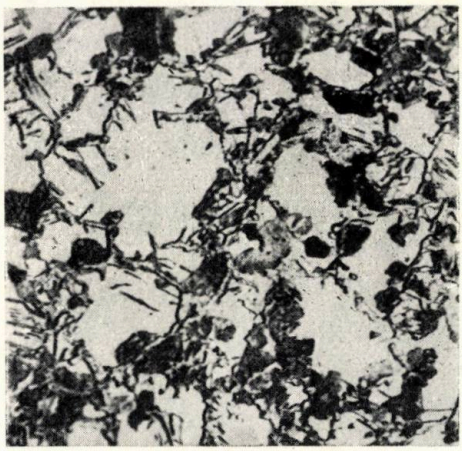


Fig. 13. — Microstructura oțelului Arc 4; austenitizare 15 min la 850°C, menținere 8 s la 580°C.
Ace de ferită properlitică la limite și în interiorul grăunților de austenită, grăunți de perlită. Atac nital; × 500

Fig. 14. — Microstructura oțelului Arc 5; austenitizare 15 min la 850°C, menținere 80 s la 550°C.
Numeroase ace de ferită properlitică în toată masa grăunților de austenită și perlită. Atac nital; × 500.

Fig. 15. — Microstructura oțelului Arc 4; austenitizare 15 min la 850°C, menținere 20 s la 540°C.
Ferită properlitică sub formă de ace în interiorul grăunților de austenită și perlită. Atac nital; × 500.

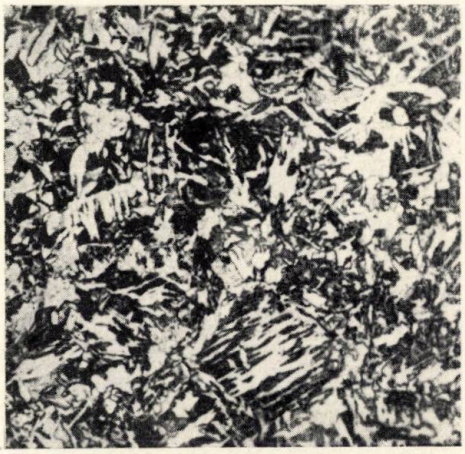


Fig. 16. — Microstructura oţelului Arc 4 ; austenitizare 15 min la 850°C, menţinere 100 s la 540°C. Formaţiuni aciculare dezvoltate de ferită proeutectoidă în toată masa grăunţilor de austenită şi perlită. Atac nital ; × 500.

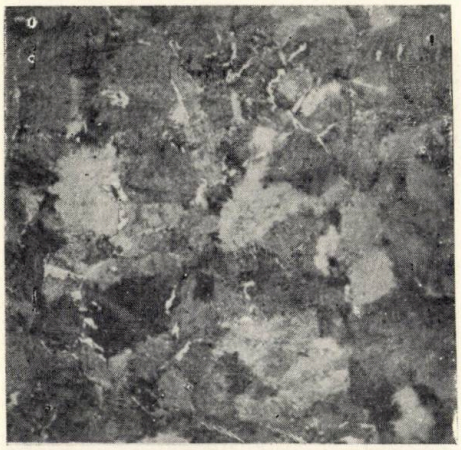


Fig. 17. — Microstructura oţelului Arc 2 ; austenitizare 15 min la 850°C, menţinere 2000 s la 510°C.
Ferită probainitică în insule mici la limite de grăunţi, perlită şi bainită. Atac nital × 500.

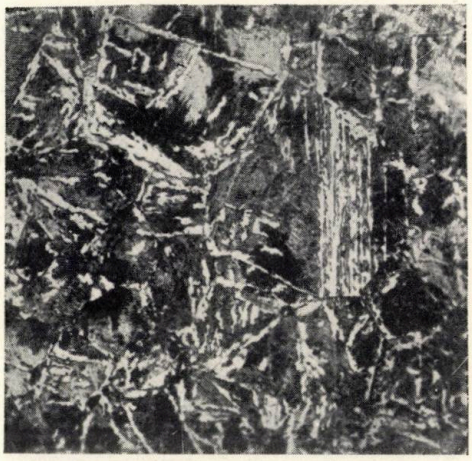


Fig. 18. — Microstructura oţelului Arc. 2 ; austenitizare 15 min la 850°C, menţinere 2000 s la 490°C. Ace de ferită probainitcă la limite şi în interiorul grăunţilor, perlită şi bainită. Atac nital ; × 500.

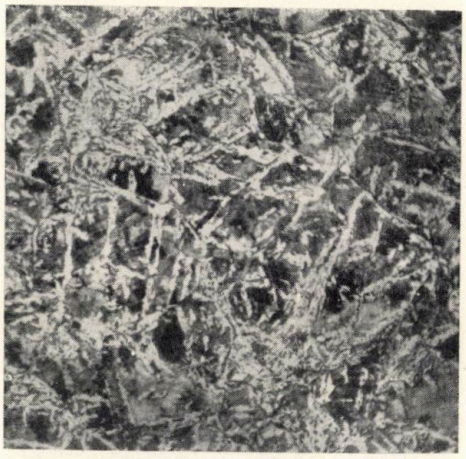


Fig. 19. — Microstructura oţelului Arc 2 ; austenitizare 15 min la 850°C, menţinere 3700 s la 475°C.
Foarte numeroase ace de ferită probainitică, bainită şi perlită. Atac nital ; × 500.

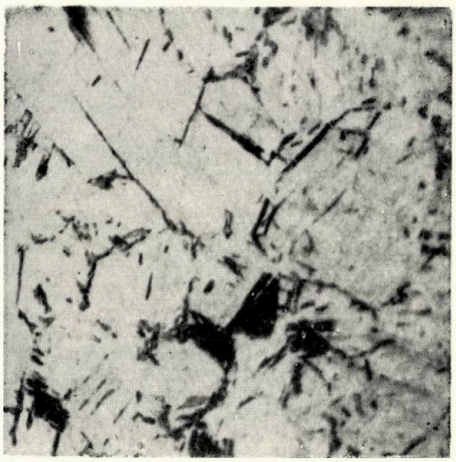


Fig. 20. — Microstructura oţelului Arc 5; austenitizare 15 min la 850°C, menţinere 5 s la 515°C.
Ace individuale şi grupate în pachete de ferită bainitică la limite şi în interiorul grăunţilor. Atac nital; × 500.

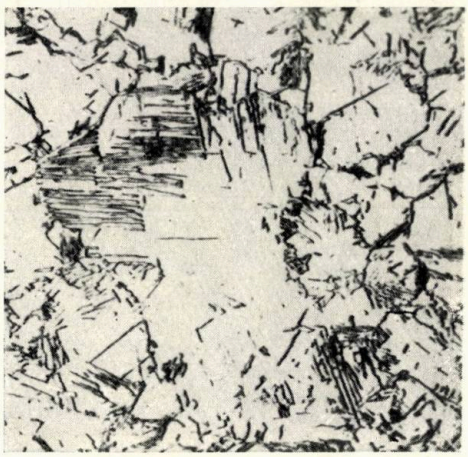


Fig. 21. — Microstructura oţelului Arc 4; austenitizare 15 min la 850°C, menţinere 20 s la 500°C.
Ace individuale de ferită bainitică. Atac nital; × 500.

Fig. 22. — Microstructura oţelului Arc 4; austenitizare 15 min la 850°C, menţinere 100 s la 500°C.
Bainită superioară. Atac nital; × 500.

Fig. 23. — Microstructura oţelului Arc 4; austenitizare 15 min la 850°C, menţinere 200 s la 500°C.
Bainită superioară. Atac nital; × 500.

că sub temperatura cotului perlitic rețeaua de ferită de la limitele grăunților de austenită dispare aproape complet (fig. 14, 15, 16).

Modul de creștere al feritei și aspectele microstructurale care o caracterizează în intervalul *Ar'* sînt consecința modificării vitezei de difuzie a carbonului și variației vitezei de formare și de creștere a germenilor cristalini. Pe măsură ce temperatura scade viteza de difuzie a carbonului se micșorează, viteza de formare a germenilor cristalini se mărește, iar viteza de creștere se micșorează. Ca urmare, pentru separarea unei cantități determinate de ferită, micșorarea vitezei de difuzie a carbonului este compensată de apariția unui număr mare de germeni de cristalizare și de creșterea preferențială a cristalelor pe anumite planuri și direcții de minimă rezistență. Toți acești factori determină apariția feritei sub formă aciculară și cu atît mai pronunțat aciculară cu cît temperatura este mai scăzută.

Ferita probainitică. Se constată apariția feritei probainitice numai în oțelul Arc2. Apare în intervalul de temperaturi în care domeniile *Ar'* și *Ar''* se suprapun, astfel că separarea ei este urmată de separarea bainitei și perlitei. La 510°C, după transformarea completă a austenitei, ferita se prezintă sub forma unor mici insule la limite de grăunți, manifestînd tendința de formare a unei rețele (fig. 17). La 490°C rețeaua de ferită este bine conturată și în plus apare un număr mare de ace de ferită, atît la limite cît și în interiorul grăunților de austenită. Acele de ferită au limite neuniforme, zimțate, și prezintă discontinuități (fig. 18). La temperaturi mai mici, la 475°C, acele de ferită sînt mai numeroase și mai puțin fine (fig. 19).

După cum am semnalat anterior, caracteristica principală a feritei probainitice constă în faptul că își păstrează individualitatea structurală, atît în timpul transformării austenitei, cît și final.

Ferita bainitică se formează în domeniul bainitic, inițiind transformarea austenitei. Tendința de creștere aciculară cu scăderea temperaturii, observată la ferita properlitică, devine în acest caz mult mai pronunțată. Acele de ferită cresc fie la limitele grăunților de austenită, fie în interiorul lor, grupate în pachete sau individuale.

Aceste ace de ferită, cu individualitate structurală proprie, sînt identificate numai la începutul procesului de transformare a austenitei. Figura 20 și 21 reprezintă ferita bainitică în oțelurile Arc5 și Arc4, după 5 secunde, respectiv după 20 secunde de la începutul transformării. Apariția bainitei în continuare este legată de precipitarea de carburi fine, la limitele acestor ace cu austenita. După un oarecare timp de desfășurare a procesului de transformare a austenitei nu se mai poate face distincție între acele inițiale de ferită și bainită, deoarece acele de ferită au constituit punctul de plecare în procesul de formare a bainitei (fig. 22, 23, 24).

Considerăm că este evidentă deosebirea dintre ferita bainitică și cea probainitică, motive pentru care am adoptat denumiri distincte.

Perlita se formează în domeniul *Ar'*, fie inițiind transformarea austenitei, ca în cazul oțelului Arc1, fie după formarea feritei, ca în oțelurile Arc4, Arc5 și Arc6. În intervalul de temperaturi în care domeniile *Ar'* și *Ar''* se suprapun perlita se separă ca ultim constituent, după bainită, ca în oțelul Arc6, după ferită bainitică și bainită, ca în oțelurile Arc4 și

Arc5, sau după ferită probainitică şi bainită, aşa cum se întîmplă în oţelul Arc2.

Ca şi în cazul feritei, caracteristicile microstructurale ale perlitei depind de temperatura de formare şi de compoziţia chimică a oţelului.

Lamelele de ferită şi cementită din perlită sînt cu atît mai fine cu cît temperatura de formare a perlitei este mai apropiată de temperatura cotului perlitic. La temperaturi ridicate, 650—700°C lamelele de ferită şi cementită sînt dispuse paralel, iar frontul de creştere al perlitei este linear, sau foarte puţin convex (fig. 25). Pe măsură ce temperatura scade frontul de creştere al grăunţilor se curbează din ce în ce mai mult, astfel că grăunţii preiau o formă aproape sferică sau semisferică (fig. 11, 13).

Este de menţionat că grăunţii de perlită în oţelurile Arc2, Arc4, Arc5 şi Arc6 au contururi aproape uniforme, cu mici neregularităţi, cu treceri dulci.

Perlita în oţelul Arc1, oţel aliat cu crom, siliciu şi vanadiu, prezintă însă o caracteristică distinctă. Frontul de creştere al formaţiunilor perlitice nu mai este uniform, ci prezintă proeminenţe aciculare, chiar la temperaturi ridicate, cum se arată în figura 26.

Această tendinţă de creştere aciculară, semnalată şi de alţi cercetători în unele oţeluri aliate [8], [9], devine din ce în ce mai pronunţată pe măsură ce temperatura de transformare a austenitei este mai mică (fig. 27, 28, 29). Modul de creştere aciculară a perlitei este caracteristic atît pentru începutul cît şi sfîrşitul procesului de formare a perlitei (fig. 29 şi 28). În plus, este de observat că formaţiunile perlitice au o distribuţie arborescentă.

Bainita superioară. Se formează în partea superioară a domeniului *Ar''*, atît deasupra cotului bainitic cît şi sub cotul bainitic. În intervalul de temperaturi în care domeniile *Ar'* şi *Ar''* se suprapun, formarea bainitei iniţiază transformarea austenitei, ca în oţelul Arc6, sau poate să se desfăşoare în urma separării feritei probainitice, ca în oţelul Arc2, sau în urma separării feritei bainitice, ca în oţelurile Arc4 şi Arc5.

Bainita superioară, ca de altfel şi cea inferioară este alcătuită din ace de ferită şi precipitări de carburi, acele de ferită iniţiind atît formarea cît şi creşterea bainitei.

Cînd bainita iniţiază procesul de transformare a austenitei, separarea acelor de ferită este urmată imediat de precipitarea carburilor, astfel că acele de ferită, chiar la primele secunde de la începutul transformării austenitei, nu mai au o individualitate evidentă, după cum se arată în figura 30.

În ceea ce priveşte fineţea separărilor este de observat că bainita este mai puţin fină decît perlita formată la aceeaşi temperatură (fig. 30).

Apariţia bainitei în continuarea separării feritei bainitice a fost examinată anterior (figurile 22, 23, 24). Se poate afirma că în acest caz structura bainitei superioare nu este prea fină.

După cum am arătat într-o lucrare anterioară [7] putem admite că separarea acelor de ferită este însoţită de difuziunea carbonului în austenită şi în consecinţă de concentrarea carbonului în vecinătatea acelor de ferită. Procesul de transformare a austenitei nu poate să continue

Fig. 24. — Microstructura oțelului Arc 5; austenitizare 15 min la 850°C, menținere 480 s la 500°C.
Bainită superioară. Atac nital; × 500.

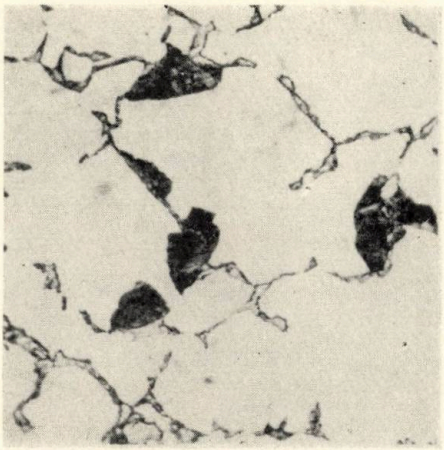


Fig. 25. — Microstructura oțelului Arc 6; austenitizare 15 min. la 850°C, menținere 150 s la 650°C.
Grăunți de perlită cu front de creștere liniar sau foarte puțin convex și ferită în rețea. Atac nital; × 340.

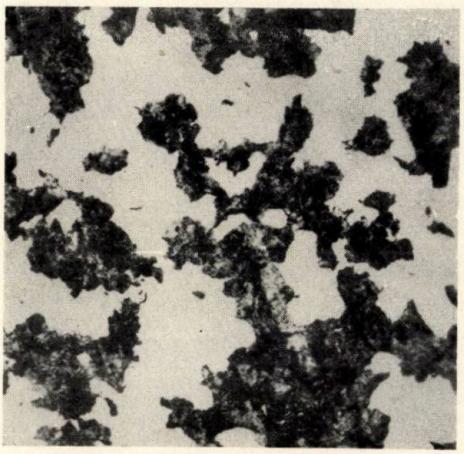


Fig. 26. — Microstructura oțelului Arc 1; austenitizare 15 min la 850°C, menținere 30 s la 660°C.
Perlită cu distribuție arborescentă și proeminențe aciculare. Atac nital; × 500.

Fig. 27. — Microstructura oțelului Arc 1; austenitizare 15 min la 850°C, menținere 80 s la 600°C.
Perlită cu distribuție arborescentă și proeminențe aciculare. Atac nital; × 500.

Fig. 28. — Microstructura oţelului Arc 1; austenitizare 15 min la 850°C, menţinere 600 s la 550°C.
Transformare aproape completă. Perlită foarte fină cu proeminenţe aciculare. Atac nital; × 500.

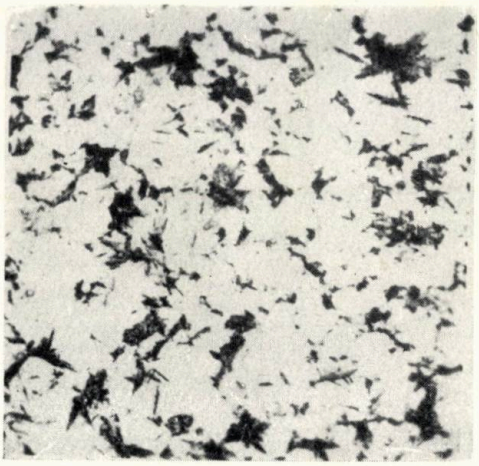


Fig. 29. — Microstructura oţelului Arc 1; austenitizare 15 min la 850°C, menţinere 2500 s la 520°C.
Perlită cu tendinţă de creştere aciculară. Atac nital; × 500.

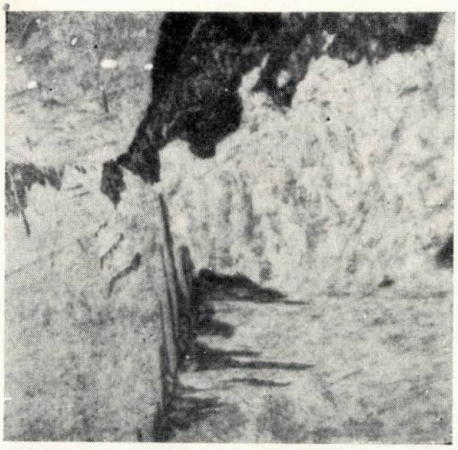


Fig. 30. — Microstructura oţelului Arc 6; austenitizare 15 min la 850°C, menţinere 5 s la 490°C.
Bainită perlită şi martensită. Atac nital; × 1000.

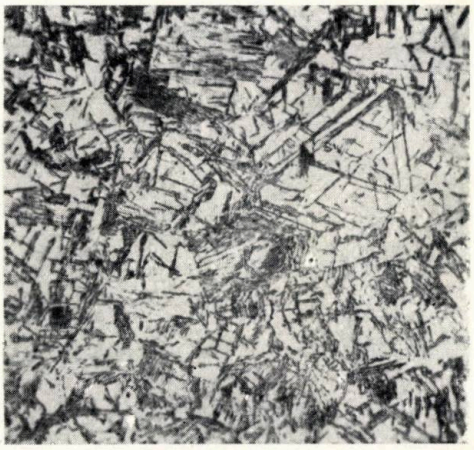


Fig. 31. — Microstructura oţelului Arc 5; austenitizare 15 min la 850°C menţinere 30 s la 340°C.
Bainită inferioară şi martensită. Atac nital; × 500.

Fig. 32. — Microstructura oţelului Arc 5; austenitizare 15 min la 850°C, menţinere 20 s la 320°C.
Bainită inferioară şi martensită. Atac nital; × 500.

Fig. 33. — Microstructura oţelului Arc 1; austenitizare 15 min la 850°C, menţinere 400 s la 340°C.
Bainită inferioară şi martensită. Atac nital; × 500.

decît în urma îndepărtării carbonului din austenita îmbogățită în carbon, deoarece ca urmare a creșterii conținutului de carbon stabilitatea austenitei crește. Îndepărtarea carbonului și desfășurarea în continuare a procesului de formare a bainitei superioare au loc prin precipitarea de carburi în austenită.

În funcție de capacitatea de saturare a austenitei în carbon sau de prezența unor elemente alfagene, procesul de separare a carburilor, față de cel de formare a acelor de ferită poate fi decalat în timp. Astfel considerăm că prezența siliciului, care este un element alfagen poate întîrzia fenomenul de separare a carburilor față de fenomenul de separare a acelor de ferită, contribuind la formarea feritei bainitice, cum se întîmplă în cazul oțelurilor Arc4 și Arc5, al căror conținut de siliciu este 1,74 respectiv 1,65 %.

Bainita inferioară. Procesul de formare a bainitei inferioare este diferit de cel al bainitei superioare, iar trecerea de la un proces la altul nu are loc gradat, ci relativ brusc, într-un interval de temperatură ale cărei limite sînt funcție de compoziția chimică a oțelului [7].

În bainita inferioară ferita se separă ca o soluție suprasaturată în carbon, al cărui volum este mai mare decît al austenitei din care a luat naștere. Presiunea opusă de austenita netransformată împiedică creșterea acelor de ferită. Pentru continuarea procesului este necesară micșorarea acestei presiuni ceea ce se realizează prin difuziunea carbonului și precipitarea carburilor în ferită. Ferita din bainita inferioară reține, însă, carbon în soluție, pînă la o limită care este funcție de compoziția chimică a oțelului și de temperatura la care se formează bainita [7].

Bainita inferioară, ca aspect microstructural, se prezintă sub formă de ace fine, cu mult mai fine decît cele din bainita superioară, după cum reiese din compararea figurilor 31 și 32. Finețea bainitei inferioare, pentru o anumită temperatură, variază de la oțel la oțel (figurile 31 și 33).

CONCLUZII

Cercetarea transformării izoterme a austenitei în cîteva oțeluri hipoeutectoide cu 0,4—0,6 %C, nealiate și aliate cu 1,60—1,75 % siliciu, cu 1 % crom sau cu 1,0 % crom plus 1,74 % Si și 0,14 % vanadiu, permite a se stabili următoarele concluzii :

— Siliciul, cromul și vanadiul modifică curba de început de transformare a oțelurilor carbon, cu conținut similar de carbon, determinînd apariția unui punct de întoarcere pe curbă, astfel că aceasta se compune din două ramuri C.

— Siliciul nu îndepărtează curba de început de transformare a austenitei față de axa ordonatelor, cromul o îndepărtează apreciabil, iar vanadiul în asociație cu cromul o îndepărtează mult, chiar în cazul cînd temperatura de austenitizare este relativ mică în raport cu stabilitatea carburilor de crom și vanadiu.

— Siliciul produce o întîrziere apreciabilă a procesului de formare a bainitei după ce transformarea austenitei s-a desfășurat în proporție de

50%. Cromul are o influenţă similară asupra procesului de formare a bainitei, însă cu o intensitate cu mult mai mică în raport cu siliciul.

— Siliciul şi vanadiul deplasează prima ramură a curbei de început de transformare a austenitei spre axa ordonatelor, în raport cu cea de-a doua ramură a curbei, iar cromul are o acţiune inversă.

— Trecerea din domeniul bainitei superioare în cel al bainitei inferioare este marcată de schimbarea alurei curbei de început de formare a bainitei din diagramele *TTT* şi din curbele dilatometrice ale cineticii transformării austenitei în bainită.

— În domeniul bainitic pot să se separe două tipuri de ferită, ferita probainitică şi ferita bainitică. Ferita probainitică se separă înaintea bainitei şi îşi păstrează individualitatea structurală în cursul transformării austenitei şi final. Ferita bainitică, iniţiază transformarea austenitei, însă nu are o individualitate structurală decît în prima etapă a transformării, relativ scurtă, ulterior pierzîndu-şi caracteriticile iniţiale şi contribuind, împreună cu precipitările de carburi, la formarea bainitei.

— Apariţia feritei bainitice este favorizată de prezenţa siliciului, care, fiind un element alfagen puternic, întîrzie precipitarea carburilor în procesul de formare a bainitei.

— Vanadiul, prin influenţa pe care o are asupra procesului de formare şi creştere a germenilor perlitici, imprimă formaţiunilor perlitice un aspect arborescent şi acicular.

Primită la redacţie la data de 19 mai 1962

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ АУСТЕНИТА В НЕКОТОРЫХ ЛЕГИРОВАННЫХ И НЕЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЯХ

РЕЗЮМЕ

Настоящая работа занимается изучением изотермического превращения аустенита в пяти пружинных доэвтентоидных сталях с 0,4—0,6% С, из которых одна углеродистая, две легированы кремнием 1,65 и 1,74%, одна — хромом 1,01% и последняя — 1,06% хрома, 1,74% кремния и 0,14% ванадия.

Для определения кинетики превращения аустенита в подкритическом интервале применялись дилатометрический и микроскопический методы. Критические точки *Ac*1, *Ac*3 и *Ms* были определены дилатометрическим путем.

В первой части работы приводятся и обсуждаются диаграммы ТТТ (время — температура — превращение), а во второй части анализируются полученные микроструктуры.

Рассматривается влияние легирующих добавок на положение и форму кривых на диаграммах ТТТ, на процесс образования соста-

вляющих и на их вид как во время образования, так и на окончательный вид.

В работе отмечается, что при определении составляющих необходимо учитывать не только их последовательность во времени, но и индивидуальность их структур во время превращения и по окончании.

Допуская такой критерий, авторы установили, что отделяющийся перед бейнитом феррит бывает двух различных типов. Один из них является ферритом, образующимся ранее бейнита и сохраняющим свою индивидуальную структуру во время превращения аустенита и по окончании, бейнит отделяется позже как отдельная составляющая. Этот феррит называется добейнитным. Второй тип, хотя и способствует превращению аустенита, имеет индивидуальную структуру только в первой, сравнительно короткой, части превращения, а затем постепенно теряет первоначальную характеристику вследствие выпадения карбидов, участвуя вместе с ними в образовании бейнита. Этот феррит называется бейнитным.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Диаграмма ТТТ стали Пр. 6 (Arc 6).

Рис. 2. — Диаграмма ТТТ стали Пр. 5 (Arc 5).

Рис. 3. — Диаграмма кинетики изотермического превращения аустенита в стали Пр. 5 при различных температурах в перлитной и бейнитной областях.

Рис. 4. — Диаграмма ТТТ стали Пр. 4 (Arc 4).

Рис. 5. — Кривые кинетики изотермического превращения аустенита в стали Пр. 4 при различных температурах в перлитной и бейнитной областях.

Рис. 6. — Диаграмма стали Пр. 2.

Рис. 7. — Диаграмма стали Пр. 1.

Рис. 8. — Микроструктура стали Пр. 4; аустенизация 15 мин. при 850°С, выдержка 50 сек. при 680°С. Доперлитный феррит в отдельных, полигональных кристаллах на краях зерен аустенита. Травление — ниталь; × 500.

Рис. 9. — Микроструктура стали Пр. 6; аустенизация 15 мин. при 860°С, выдержка 200 сек. при 660°С. Доперлитный феррит в непрерывной сетке. Травление — ниталь; × 500.

Рис. 10. — Микроструктура стали Пр. 6; аустенизация 15 мин. при 850°С, выдержка 12 сек. при 630°С.

Тонкая сетка, а также отдельный и группированный игольчатый доперлитный феррит; небольшое количество перлита в виде полусферических зерен. Травление — ниталь; × 200.

Рис. 11. — Микроструктура стали Пр. 6; аустенизация 15 мин. при 850°С, выдержка 9 сек. при 600°С. Сетка и игольчатый доперлитный феррит в зернах аустенита: сферические и полусферические зерна перлита. Травление — ниталь; × 200.

Рис. 12. — Микроструктура стали Пр. 6; аустенизация 15 мин. при 850°С; выдержка 20 сек. при 600°С. Полное превращение. Сетка и игольчатый доперлитный феррит в зернах аустенита, зерна перлита. Травление — ниталь; × 200.

Рис. 13. — Микроструктура стали Пр. 4; аустенизация 15 мин. при 850°С, выдержка 8 сек. при 580°С. Игольчатый доперлитный феррит на краях и внутри зерен. аустенита, зерна перлита. Травление — ниталь; × 500.

Рис. 14. — Микроструктура стали Пр. 5; аустенизация 15 мин. при 850°С, выдержка 80 сек. при 550°С. Многочисленные иглы доперлитного феррита во всей массе зерен аустенита и перлита. Травление — ниталь; × 500.

Рис. 15. — Микроструктура стали Пр. 4; аустенизация 15 мин. при 850°С, выдержка 20 сек. при 540°С. Игольчатый доперлитный феррит внутри зерен аустенита и перлита. Травление — ниталь; × 500.

Рис. 16. — Микроструктура стали Пр. 4; аустенизация 15 мин. при 850°С, выдержка 100 сек. при 540°С. Развитые игольчатые образования доперлитного феррита во всей массе зерен аустенита и перлита. Травление — ниталь; × 500.

Рис. 17. — Микроструктура стали Пр. 2; аустенизация 15 мин. при 850°С, выдержка 2 000 сек. при 510°С. Добейнитный феррит в виде небольших ,,островков'' на краях зерен перлита и бейнита. Травление — ниталь; × 500.

Рис. 18. — Микроструктура стали Пр. 2; аустенизация 15 мин. при 850°С, выдержка 2 000 сек. при 490°С. Игольчатый добейнитный феррит на краях и внутри зерен перлита и бейнита. Травление — ниталь; × 500.

Рис. 19. — Микроструктура стали Пр. 2; аустенизация 15 мин. при 850°С, выдержка 3 700 сек. при 475°С.

Очень большое количество игольчатого добейнитного феррита, бейнита и перлита. Травление — ниталь; × 500.

Рис. 20. — Микроструктура стали Пр. 5; аустенизация 15 мин. при 850С°, выдержка 5 сек. при 515°С.

Отдельные и группированные иглы бейнитного феррита на краях и внутри зерен. Травление — ниталь; × 500.

Рис. 21. — Микроструктура стали Пр. 4; аустенизация 15 мин. при 850°С, выдержка 20 сек. при 500°С. Отдельные иглы бейнитного феррита. Травление — ниталь; × 500.

Рис. 22. — Микроструктура стали Пр. 4; аустенизация 15 мин. при 850°С, выдержка 100 сек. при 500°С.

Высший бейнит. Травление — ниталь; × 500.

Рис. 23. — Микроструктура стали Пр. 4; аустенизация 15 мин. при 850°С, выдержка 200 сек. при 500°С. Высший бейнит. Травление — ниталь; × 500.

Рис. 24. — Микроструктура стали Пр. 5; аустенизация 15 мин. при 850°С, выдержка 480 сек. при 500°С. Высший бейнит. Травление — ниталь; × 500.

Рис. 25. — Микроструктура стали Пр. 6; аустенизация 15 мин. при 850°С, выдержка 150 сек. при 650°С. Зерна перлита с линейным или очень мало выпуклым фронтом роста и сетка феррита. Травление — ниталь; × 340.

Рис. 26. — Микроструктура стали Пр. 1; аустенизация 15 мин. при 850°С; выдержка 30 сек. при 660°С.

Ветвистое распределение и игольчатые выступы перлита. Травление — ниталь; × 500.

Рис. 27. — Микроструктура стали Пр. 1; аустенизация 15 мин. при 850°С, выдержка 80 сек. при 600°С. Древовидное распределение и игольчатые выступы перлита. Травление — ниталь; × 500.

Рис. 28. — Микроструктура стали Пр. 1; аустенизация 15 мин., выдержка 600 сек. при 560°С.

Почти полное превращение. Очень мелкий перлит с игольчатыми выступами. Травление — ниталь; × 500.

Рис. 29. — Микроструктура стали Пр. 1; аустенизация 15 мин. при 850°С, выдержка 2500 сек. при 520°С. Перлит со стремлением к игольчатому росту. Травление — ниталь; × 500.

Рис. 30. — Микроструктура стали Пр. 6; аустенизация 15 мин. при 850°С, выдержка 5 сек. при 490°С. Мелкий бейнит, перлит и мартенсит. Травление — ниталь; × 1 000.

Рис. 31. — Микроструктура стали Пр. 5; аустенизация 15 мин. при 850°С, выдержка 30 сек. при 340°С. Низший бейнит и мартенсит. Травление — ниталь; × 500.

Рис. 32. — Микроструктура стали Пр. 5; аустенизация 15 мин. при 850°С, выдержка 20 сек. при 320°С.

Низший бейнит и мартенсит. Травление — ниталь; × 500.

Рис. 33. — Микроструктура стали Пр. 1; аустенизация 15 мин. при 850°С, выдержка 400 сек. при 340°С. Низший бейнит и мартенсит. Травление — ниталь; × 500.

RECHERCHES SUR LA TRANSFORMATION ISOTHERME DE L'AUSTÉNITE DES ACIERS ALLIÉS OU NON ALLIÉS

RÉSUMÉ

Ce travail, qui fait partie d'une série d'études appartenant au même domaine, s'occupe de la transformation isothérme de l'austénite des cinq aciers pour arcs, aciers hypoeutéctoïdes à 0,4—0,6 % de carbone, dont l'un est un acier au carbone, deux sont alliés au silicium en proportion de 1,65 et 1,74 %, un autre à 1,00 % de chrome et le dernier à 1,06 % de chrome, 1,74 % de silicium et 0,14 % de vanadium.

Pour établir la cinétique de la transformation de l'austénite dans l'intervalle sous-critique, les auteurs ont utilisé la méthode dilatométrique et la méthode microscopique. Les points critiques *Ac1*, *Ac3* et *Ms* ont été déterminés dilatométriquement.

Dans la première partie du travail sont présentés et discutés les diagrammes *TTT* des aciers, dans la seconde sont analysées les microstructures obtenues.

On discute l'influence des éléments d'alliage sur la position et la forme des courbes de diagrammes *TTT*, sur le processus de formation des constituants et sur l'aspect de ces derniers, aussi bien pendant les transformations qu'à la fin.

On remarque que pour identifier les constituants il faut tenir compte non seulement de leur succession dans le temps, mais aussi de leur individualité structurale, aussi bien pendant la durée qu'à la fin de la transformation.

Ayant adopté ce critérium, les auteurs ont constaté que la ferrite qui se sépare avant la bainite appartient à deux types distincts. L'un est représenté par la ferrite qui se forme avant la bainite et qui conserve son individualité structurale pendant la transformation de l'austénite et à la fin, la bainite se séparant ultérieurement comme un constituant complètement distinct. Cette ferrite est dénommée ferrite probainitique. Le second type, bien qu'amorçant la transformation de l'austénite, n'a une individualité structurale que dans la première partie de la transformation, relativement courte, ensuite il perd graduellement ses caractéristiques initiales, par suite de la précipitation de carbures, participant avec celles-ci à la formation de la bainite. Cette ferrite est dénommée ferrite bainitique.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Diagramme *TTT* de l'acier Arc6.

Fig. 2. — Diagramme *TTT* de l'acier Arc5.

Fig. 3. — Courbes de la cinétique de la transformation isotherme de l'austénite de l'acier Arc5, à diverses températures du domaine perlitique et bainitique.

Fig. 4. — Diagramme *TTT* de l'acier Arc4.

Fig. 5. — Courbes de la cinétique de la transformation isotherme de l'austénite de l'acier Arc4, à diverses températures du domaine perlitique et bainitique.

Fig. 6. — Diagramme *TTT* de l'acier Arc2.

Fig. 7. — Diagramme *TTT* de l'acier Arc1.

Fig. 8. — Microstructure de l'acier Arc4 après 15 minutes d'austénitisation à 850°C, et 50 s de maintien à 680°C.

Ferrite properlitique en cristaux individuels, polygonaux au bord des grains d'austénite. Attaque au nital ; × 500.

Fig. 9. — Microstructure de l'acier Arc6 après 15 min d'austénitisation à 850°C, et 200 s de maintien à 660°C. Réseau continu de ferrite properlitique. Attaque au nital ; × 500.

Fig. 10. — Microstructure de l'acier Arc6 après 15 min d'austéniti sation à 850°C, et 12 s de maintien à 630°C.

Réseau fin ainsi qu'aiguilles de ferrite properlitique, séparées ou groupées par paquets ; un peu de perlite en grains semi-sphériques. Attaque au nital ; × 200.

Fig. 11. — Microstructure de l'acier Arc6 après 15 min d'austénitisation à 850°C, et 9 s de maintien à 600°C.

Réseau et aiguilles de ferrite properlitique dans les grains d'austénite ; grains sphériques et semi sphériques de perlite. Attaque au nital ; × 200.

Fig. 12. — Microstructure de l'acier Arc6 après 15 min d'austénitisation à 850°C, et 20 s de maintien à 600°C. Transformation totale. Réseau et aiguilles de ferrite properlitique dans des grains d'austénite ; grains de perlite. Attaque au nital ; × 200.

Fig. 13. — Microstructure de l'acier Arc4 après 15 min austénitisation à 850°C, et 8 s de maintien à 580°C. Aiguilles de ferrite properlitique aux bords et à l'intérieur des grains d'austénite ; grains de perlite. Attaque au nital ; × 500.

Fig. 14. — Microstructure de l'acier Arc5 après 15 min d'austénitisation à 850°C, et 80 s de maintien à 550°C. Nombreuses aiguilles de ferrite properlitique dans toute la masse des grains d'austénite et perlite. Attaque au nital ; × 500.

Fig. 15. — Microstructure de l'acier Arc5 après 15 min d'austénitisation à 850°C, et 20 s de maintien à 540°C. Ferrite properlitique sous forme d'aiguilles à l'intérieur des grains d'austénite et perlite. Attaque au nital ; × 500.

Fig. 16. — Microstructure de l'acier Arc4 après 15 min d'austénitisation à 850°C et 100 s de maintien à 540°C. Formations aciculaires développées de ferrite properlitique dans toute la masse des grains d'austénite et perlite. Attaque au nital ; × 500.

Fig. 17. — Microstructure de l'acier Arc2 après 15 min d'austénitisation à 850°C et 2000 s de maintien à 510°C. Ferrite probainitique en ilôts aux limites des grains, perlite et bainite. Attaque au nital ; × 500.

Fig. 18. — Microstructure de l'acier Arc2 après 15 min d'austénitisation à 850°C et 2000 s de maintien à 490°C. Aiguilles de ferrite probainitique aux limites et à l'intérieur des grains, perlite et bainite. Attaque au nital ; × 500.

Fig. 19. — Microstructure de l'acier Arc2, après 15 min d'austénitisation à 850°C et 3700 s de maintien à 475°C. Très nombreuses aiguilles de ferrite probainitique, bainite et perlite. Attaque au nital ; × 500.

Fig. 20. — Microstructure de l'acier Arc5, après 15 min d'austénitisation à 850°C et 5 s de maintien à 515°C.

Aiguilles individuelles et groupées par paquets de ferrite bainitique aux limites et à l'intérieur des grains. Attaque au nital ; × 500.

Fig. 21. — Microstructure de l'acier Arc4, après 15 min d'austénitisation à 850°C et 20 s de maintien à 500°C. Aiguilles individuelles de ferrite bainitique. Attaque au nital ; × 500.

Fig. 22. — Microstructure de l'acier Arc4, après 15 min d'austénitisation à 850°C et 100 s de maintien à 500°C. Bainite supérieure. Attaque au nital ; × 500.

Fig. 23. — Microstructure de l'acier Arc4, après 15 min d'austénitisation à 850°C et 200 s de maintien à 500°C. Bainite supérieure. Attaque au nital ; × 500.

Fig. 24. — Microstructure de l'acier Arc 5, après 15 min d'austénitisation à 850°C et 480 s de maintien à 500°C. Bainite supérieure. Attaque au nital ; × 500.

Fig. 25. — Microstructure de l'acier Arc6, après 15 min d'austénitisation à 850°C et 150 s de maintien à 650°C. Grains de perlite avec un front de croissance linéaire ou très peu convexe et réseau de ferrite. Attaque au nital ; × 340.

Fig. 26. — Microstructure de l'acier Arc1, après 15 min d'austénitisation à 850°C et 30 s de maintien à 660°C. Perlite à distribution arborescente et proéminences aciculaires. Attaque au nital ; × 500.

Fig. 27. — Microstructure de l'acier Arc1, après 15 min d'austénitisation à 850°C et 80 s de maintien à 600°C. Perlite à distribution arborescente et proéminences aciculaires. Attaque au nital ; × 500.

Fig. 28. — Microstructure de l'acier Arc1, après 15 min d'austénitisation à 850°C et 500 s dei maintien à 560°C. Transformation presque complète. Perlite très fine avec proéminences aciculaires. Attaque au nital ; × 500.

Fig. 29. — Microstructure de l'acier Arc1, après 15 min d'austénitisation à 850°C et 2500 s de maintien à 520°C. Perlite avec tendance de croissance aciculaire. Attaque au nital ; × 500.

Fig. 30. — Microstructure de l'acier Arc6, après 15 min d'austénitisation à 850°C et 5 s de maintien à 490°C. Bainite fine, perlite et martensite. Attaque au nital ; × 1000.

Fig. 31. — Microstructure de l'acier Arc5, après 15 min d'austénitisation à 850°C et 30 s de maintien à 340°C. Bainite inférieure et martensite. Attaque au nital ; × 500.

Fig. 32. — Microstructure de l'acier Arc5, après 15 min d'austénitisation à 850°C et 20 s de maintien à 320°C. Bainite inférieure et martensite. Attaque au nital ; × 500.

Fig. 33. — Microstructure de l'acier Arc1, après 15 min d'austénitisation à 850°C et 400 s de maintien à 340°C. Bainite inférieure et martensite. Attaque au nital ; × 500.

BIBLIOGRAFIE

1. G. DELBART A. CONSTANT, *Courbes de transformation des aciers de fabrication française*, vol. **I—IV**. Publication de l'IRSID. Imp. Strassbourgeoises, Strassbourg, 1953, 1956, 1960.
2. * * * *Atlas zur Wärmebehandlung der Stähle. Max-Plank-Institut 1954/1956, 1958.* Verlag Stahleisen M.B.H., Düsseldorf, 1954, 1956, 1958.
3. TR. DUMITRESCU, C. ST. IONESCU și colab., *Asupra anomaliei prezentate de curbele dilatometrice ale cineticii transformării izoterme a austenitei la unele oțeluri.* St. cerc. metalurg., *1*, 33—49 (1961).
4. * * * *Techniques de l'ingénieur.* Métallurgie Imp. Strassbourgeoise, Strassbourg, **2**, 1120—1150 (1957).
5. V. I. PROSVIRIN, S. D. ENTIN, *Formarea izotermică a martensitei.* Trad. din l. rusă, I.D.T., 31 (1960).
6. A. B. GRENINGER, A. R. TROIANO, *Kinetics of the austenite to martensite transformation in steel.* Trans. ASM, **28**, 537 (1946).
7. TR. DUMITRESCU, C. ST. IONESCU, M. SOLACOLU, *Contribuții la stabilirea cineticei transformării austenitei în bainită.* St cerc. metalurg., *4*, 359—374 (1961). *Contributa ala determinazione della cinetica di transformazione dell'austenite in bainite.* Tratamenti dei Metalli, **V**, *23*, 3—12 (1962).
8. H. JOLIVET, *Transformation of austenite on cooling ; morphology and genesis of the aggregates formed.* J. Iron and Steel Inst., **CXI**, 95—114 (1939).
9. HULTGREN și colab., *La transformation isotherme de l'austénite et le partage des éléments spéciaux dans les aciers faiblement alliés.* Rev. de Métallurgie, *11*, 737—760 (1953) ; *12*, 847—867 (1953).

REZISTIVITATEA ELECTRICĂ A INDIULUI ÎN FUNCȚIE DE GRADUL DE PURITATE

DE

M. PROTOPOPESCU, ST. ZĂMÎRCĂ, N. PETRESCU și V. TRIȚĂ

În tehnica semiconductorilor indiul se folosește pentru alierea controlată a germaniului, pentru elaborarea compușilor semiconductori InSb, InAs, InP, In_2Te_3 sau participă drept component principal în aliaje cu temperaturi de topire scăzute, pentru lipit contacte. În toate aceste cazuri se impune folosirea indiului metalic de puritate cît mai mare, deoarece cantități infime de impurități pot influența caracteristicile materialelor semiconductoare.

Pentru asimilarea producției de semiconductori în țara noastră este necesară studierea sistematică a metodelor și condițiilor de purificare înaintată a indiului. Deoarece puritățile impuse [1], [2] depășesc limitele de sensibilitate ale analizelor chimice, rămîn valabile numai analizele spectrografice, fotocolorimetrice sau polarografice de precizie [3]. Dincolo de anumite limite numai spectrografia de masă și metodele de analiză radiochimice mai pot prezenta rezultate concludente. În schimb, valorile proprietăților electrice sînt extrem de sensibile în funcție de puritatea *fizică* a materialelor semiconductoare. Metalele avînd însă conductivitatea electrică mult mai mare ($10^4 \ldots 10^6$ ohm^{-1} cm^{-1}) sensibilitatea la impurități devine concludentă numai prin măsurări la temperaturi scăzute. Studii sistematice în această direcție s-au efectuat numai asupra aluminiului purificat prin topire zonară [4]. Pentru indiu nu s-au publicat în literatura de specialitate nici un fel de indicații în această privință. De aceea, cercetările noastre au urmărit stabilirea unor relații între rezistivitatea electrică și gradul de puritate a indiului destinat pentru tehnica semiconductorilor, care să permită pe cît posibil evaluarea directă a calității metalului.

1. METODE FOLOSITE PENTRU PURIFICAREA INDIULUI

Extragerea industrială a indiului din subprodusele metalurgiei zincului în R.P.R. [5] poate asigura o bază suficientă de materii prime pentru folosirea indiului în metalurgia semiconductorilor [6]. Însă, indiul tehnic are un titlu de 96...97 %, fiind impurificat în special, cu plumb, zinc, cadmiu, cupru, staniu, care se elimină greu în procesele de rafinare în industrie. De aceea pentru obținerea unui metal de mare puritate s-a încercat aplicarea unor metode mai eficace și anume : cementarea și electroliza soluțiilor clorhidrice, volatilizarea impurităților în vid și topirea zonară.

Lingourile de indiu, în greutate de circa 500 g folosite în experimentări au avut următorul conținut de impurități determinat prin analize chimice și spectrale :

	Lingoul I	Lingoul II
Plumb	1,30 %	0,59 %
Zinc	1,01 %	1,20 %
Cadmiu	0,93 %	0,69 %
Cupru	0,39 %	0,30 %
Fier	0,19 %	0,19 %
Staniu	0,08 %	0,05 %
Argint	0,01 %	0,005 %
Silice	0,04 %	0,01 %
Indiu rest :	96,05 %	96,96 %.

La analiza spectrală apar și urme de bismut.

a. *Purificarea electrolitică.* Indiul tehnic a fost solubilizat în acid clorhidric p.a. fiind trecut în soluții de concentrație 20 gIn/100 cm^3 sub formă de cloruri. O parte din impuritățile solubile au fost separate prin cementare pe plăci de indiu spectral pur. Electroliza s-a efectuat din soluții clorhidrice la pH=2 cu adaose de clorură de amoniu. S-au folosit băi confecționate din mase plastice, prevăzute cu agitatoare electrice. S-a lucrat cu electrozi cilindrici din grafit spectral pur sub o tensiune de 6V. Densitatea de curent inițială a fost de 18 A/dm^2 și se reduce treptat pînă la 9 A/dm^2 pe măsura epuizării soluției. La densități mari de curent se obține o depunere dendritică spongioasă, care se desprinde mai ușor de pe catozi, dar gradul de puritate este mai redus. La densități mai mici de curent durata de electroliză este mai îndelungată obținîndu-se depuneri microcristaline dar de puritate mai avansată. Detalii asupra metodei sînt indicate de M. Petrescu și V. Triță într-un articol publicat anterior [7].

Indiul tehnic 96,05 % purificat prin cementare și electrolitic la densități mari de curent a avut un grad de puritate de 99,88 %, prezentînd următoarele impurități, la analiza spectrală :

Plumb	0,04 %
Cupru	0,03 %
Staniu	0,03 %
Zinc	0,01 %
Cadmiu	0,01 %
Argint	0,001 %
Fier	urme

Prin perfecționarea metodei, folosind densități mici de curent și durate prelungite de cementare se îmbunătățește sensibil gradul de puritate, după cum urmează :

— prima electroliză după 60 ore de cementare....Pb = 0,01 %
Sn = 0,01 %
Cd = 0,001 %
— a doua electroliză după 96 ore de cementare...Pb = 0,01 %
Sn = 0,001 %
— a treia electroliză după 110 ore de cementare..Pb = 0,01 %
Sn = 0,001 %.

S-a folosit o suprafață activă de cementare de 1 dm^2/l.

Deci puritatea indiului electrolitic rezultă de 99,98...99,99 %, principala impuritate remanentă fiind plumbul. Primele fracțiuni de la electroliză sînt întotdeauna mai pure, și pe măsura epuizării soluției în indiu, se depune un metal mai impur. De aceea, nu s-a mers niciodată pînă la epuizarea totală a soluției, acceptîndu-se randamente de 80...90 %.

b. *Volatilizarea impurităților în vid* s-a efectuat în retorte de cuarț prevăzute la capăt cu un condensator răcit. Prin retopirea și menținerea indiului la temperaturi de 600...650°C sub vid $10^{-2}...10^{-3}$ mm Hg, impuritățile mai ușor volatile, în special cadmiul și zincul distilă. Tensiunile de vapori ale acestor metale în funcție de temperatura absolută (°K) calculate după datele termodinamice [8] sînt indicate în tabela 1.

Tabela 1

Presiunile de vapori în mm Hg în funcție de temperatură (°K)

Temperatura °K	Cd	Zn	Pb	In
500	$1,51.10^{-3}$	$2,61.10^{-5}$	—	—
600	$1,24.10^{-1}$	$4,67.10^{-3}$	$3,23.10^{-9}$	—
700	2,42	$1,82.10^{-1}$	$7,20.10^{-7}$	$9,30.10^{-10}$
800	22,0	2,40	$4,07.10^{-5}$	$1,32.10^{-7}$
900	121	17,6	$8,99.10^{-4}$	$6,24.10^{-6}$
1 000	466	85,6	$1,11.10^{-2}$	$1,34.10^{-4}$
1 100	1 505	308	$8,37.10^{-2}$	$1,65.10^{-3}$
1 200	3 230	1 528	$4,47.10^{-1}$	$1,34.10^{-2}$

În cazul vidului de $5...8.10^{-3}$ mm Hg utilizat de noi, temperaturile de volatilizare ale principalelor impurități din indiu, rezultate din calcule termodinamice sînt indicate în tabela 2.

Tabela 2

Temperaturile de volatilizare ale metalelor sub vid (în °C)

Vid mm Hg	Cd	Zn	Bi	Pb	In	Ag	Sn	Cu	Fe
10^{-1}	321	408	614	837	1 042	1 163	1 412	1 419	1 586
10^{-2}	265	345	487	722	912	1 028	1 248	1 264	1 425
10^{-3}	219	293	415	630	805	918	1 114	1 133	1 293

După cum rezultă din aceste date, purificarea cea mai eficientă s-ar obține prin distilarea fracționată a indiului în vid. Dar după cum au arătat V. M. Sergheeva și E. L. Strum [9] și am experimentat și noi, la temperaturi ridicate indiul reacționează cu cuarțul, impurificîndu-se cu siliciu. În consecință, se recomandă numai extracția impurităților ușor volatile Cd, Zn și Bi, plumbul fiind mai greu de volatilizat deoarece are temperaturi de vaporizare apropiate de ale indiului.

Volatilizarea în trepte cu menținere la 300, 450 și 650°C ne-a dat cele mai bune rezultate, ducînd la o îndepărtare aproape totală a cadmiului și zincului, care constituie impuritățile cele mai nocive pentru indiul destinat alierii germaniului sau elaborării compușilor semiconductori.

Metoda se poate aplica direct indiului tehnic sau poate servi pentru purificarea mai înaintată a indiului electrolitic.

Astfel din indiul tehnic 96,05 % se obține direct un indiu de 99,0 % cu 0,5 % Pb ; 0,3 % Cu ; 0,1 % Fe ; 0,08 % Sn, 0,05 % Zn și 0, 01 % Cd, iar în cazul indiului rafinat electrolitic de puritate 99,9 %, se obține indiu 99,97 %, care a dat la analiza spectrală :

Pb = 0,01 %
Cu = 0,01 %
Sn = 0,01 %
Ag = 0,001 %
Zn = urme sub 0,0005 %
Cd = absent.

Cele mai bune rezultate s-au obținut cu indiu electrolitic de 99,98 ... 99,99 % în care s-au regăsit după volatilizarea impurităților numai urme de plumb sub 0,01 % și staniu 0,005 %.

c. *Topirea zonară.* Rafinarea indiului prin topire zonară s-a efectuat în nacele și tuburi din cuarț sau razotherm, în sistem închis. Pentru evitarea urmelor de oxizi indiul a fost decapat în prealabil iar fiolele au fost umplute cu argon purificat și închise sub un vid de 8.10^{-4} mm Hg, cu trapă de cărbune activat. Instalația de topire zonară a fost special adoptată, prevăzîndu-se răcitoare mobile de ambele părți ale cuptorului inelar, pentru stabilizarea zonei topite, după cum se arată în figura 1.

Pentru conducerea rațională a rafinării zonare trebuie să se cunoască coeficienții de repartiție ai principalelor impurități. Aceste mărimi pentru impuritățile din indiu nu sînt indicate în literatură pînă în prezent, probabil datorită lipsei unor studii sistematice în această direcție.De aceea pentru evaluarea aproximativă a ordinului de mărime al coeficienților de distri-

buție la echilibru ne-am servit de diagramele de echilibru respective, sintetizate în monografia lui M. Hansen [10]. Pe baza acestor date s-a

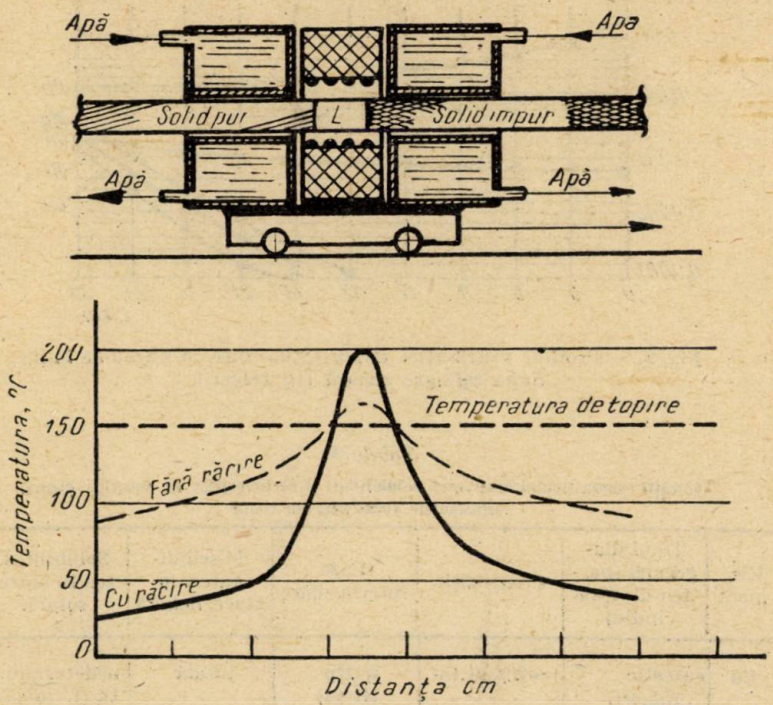


Fig. 1. — Schema dispozitivului de răcire forțată pentru stabilizarea zonei topite și profilul repartiției temperaturilor în jurul zonei topite în timpul rafinării zonare a indiului fără răcire (curba întreruptă) și cu răcire forțată (curba continuă).

alcătuit tabela 3, care se referă la principalele impurități detectate în indiul folosit în lucrarea prezentă.

În urma acestor aprecieri teoretice se poate deduce că din punct de vedere al eficacității topirii zonare, impuritățile se pot clasifica în trei categorii :

a) impurități care coboară sensibil punctul de topire și au solubilitate foarte mică în indiul solid (Cu, Mg, Al, Bi) care se vor colecta în mod eficient spre extremitatea lingoului, deci se obține o purificare avansată ($k < 0{,}1$) ;

b) impurități care coboară punctul de topire dar prezintă solubilitate în indiul solid, fiind deci mai dificil de îndepărtat ($0{,}1 < k < 1$) (ex. Zn, Cd) ;

c) impurități care coboară insensibil sau ridică punctul de topire rezultînd reacții peritectice și manifestă solubilitate destul de mare în indiul solid (Sn, $k \geqslant 0{,}8$ și Pb, $k > 1$). Acestea nu se pot îndepărta aproape de loc prin topire zonară. Plumbul se va colecta spre capătul inițial al lingoului.

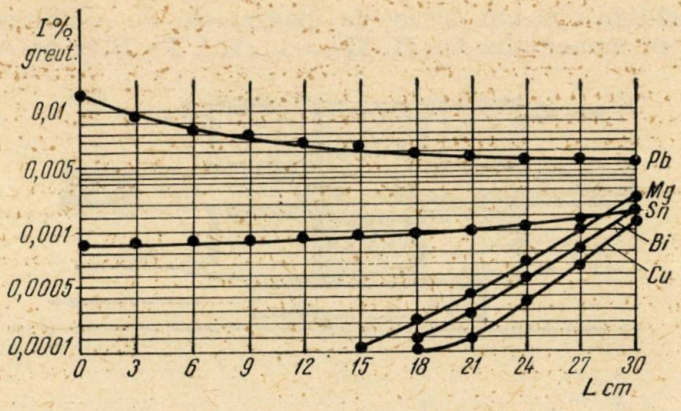


Fig 2. — Profilul distribuției impurităților într-un lingou de indiu după rafinare zonară (10 treceri).

Tabela 3

Indicații asupra tipului diagramei, solubilității și coeficienților de repartiție pentru principalele impurități din indiu

Grupa	Element	Tipul diagramei (partea dinspre indiu)	Compoziție	Faze intermediare	Miscibilitatea în stare lichidă	Solubilitatea în stare solidă.	Ko probabil
I	Cu	eutectic 155,4°C	~2% at.Cu	η (tip Ni As)	totală	nedeterminată (f. mică)	<0,01
II	Mg	nedeterminată	—	β'' (soluție ordonată)	totală	nedeterminată (f. mică)	< 0,1
II	Zn	eutectic 143,5°C	4,8% at (2,8% gr) Zn	—	totală	1,2% gr Zn (2,06 at%) la eutectic 0,4% gr (0,7% at)la 120°C	<1
II	Cd	eutectic 123°C	26% at Cd	—	totală	14,5% at Cd la 100°C 4,5% at Cd la 20°C	⩽ 1
III	Al	monotectic 637°C	11% at Al (2,8% gr)	—	0,05% at Al la 200°C 0,24% at Al la 400 °C 1,68% at Al la 600°C	neglijabilă	⩽0,01
IV	Sn	peritectic 126°C	26,4% Sn at	β	totală	2,5% at Sn la 20°C	0,8—1
IV	Pb	peritectic 159°C	10% at Pb	α_1	totală	12% at Pb la 20°C	⩾ 1
V	Bi	eutectic 72°C	12,4% atBi (20,5% gr Bi)	In_2Bi	totală	4,0% atBi la 20°C	0,1

Tabela 4

Distribuția impurităților într-un lingou de indiu rafinat prin topire zonară

Distanța de la capăt	0 mm	30 mm	60 mm	90 mm	120 mm	150 mm	180 mm	210 mm	240 mm	Extremitate
Conținutul de impurități	Pb = 0,02 % Sn < 0,001 % Si < 0,001 %	Pb = 0,01 Sn < 0,001 Si = 0,001	Pb = 0,01 Sn < 0,001	Pb = 0,005 Sn < 0,001	Pb = 0,005 Sn < 0,001	Pb = 0,005 Sn < 0,001	Pb = 0,005 Sn < 0,001	Pb = 0,005 Sn = 0,001 Bi < 0,001 Mg < 0,001	Pb = 0,005 Sn = 0,001 Bi = 0,001 Mg = 0,001 Cu < 0,001	Pb = 0,005 Sn = 0,002 Bi = 0,001 Mg = 0,002 Cu = 0,001 Al < 0,001

În experimentările noastre s-au folosit lingouri de indiu de lungime 270 mm, în greutate de 125 g.

Rafinarea zonară s-a efectuat cu viteză de 6 ... 7 mm/oră și un raport $\frac{1}{L} = \frac{1}{10}$. După 10 treceri zonare se obține următoarea distribuție a impurităților, determinată prin analize spectrale pe probe secționate la diferite distanțe de capătul inițial după cum se vede în tabela 4.

Zincul și cadmiul au fost îndepărtate în prealabil prin volatilizare în vid, astfel că nu prezintă urme detectabile la sensibilitatea metodei și spectrografului Q.24 folosit.

Cercetătorii japonezi M. Kyotani, R. Tsuzuki și K. Uishikawa [11] remarcă aceleași dificultăți în îndepărtarea plumbului și staniului, obținînd prin rafinarea zonară a unui indiu de 99,988 %, după 8 treceri cu 17 mm/oră și răcire forțată, un indiu de puritate 99,994 %.

Combinînd metodele arătate mai înainte, și purificînd prin topire zonară indiul de puritate 99,99 % după o prealabilă volatilizare a zincului și cadmiului în vid, în cercetările noastre am obținut pînă în prezent indiu de puritate 99,998 % care mai conține numai urme spectrale de plumb. Pentru îndepărtarea completă a plumbului s-a preconizat clorurarea indiului topit prin barbotarea de clor gazos pur și volatilizarea clorurii de indiu înainte de electroliză. De asemenea se urmărește purificarea prin metoda sintezei și disocierii iodurilor volatile.

2. MĂSURAREA REZISTIVITĂȚII ELECTRICE

Rezistivitatea electrică a unui metal este determinată de concentrația și mobilitatea purtătorilor de sarcini, adică electronii colectivizați în rețeaua cristalină. La temperaturi suficient de ridicate rezistivitatea metalelor crește direct proporțional cu temperatura absolută

$$\rho_T = \rho_0(1 + \alpha T),$$

în care α este coeficientul de temperatură al rezistivităţii electrice care pentru metalele pure are aproximativ valoarea de 4.10^{-3}. Dimpotrivă la temperaturi scăzute rezistivitatea metalelor creşte proporţional cu T^5, iar pentru unele metale în apropiere de zero absolut apare fenomenul de supraconductibilitate.

Conform regulii lui Mathiessen rezistivitatea electrică a metalelor reprezintă suma a doi termeni

$$\rho = \rho_T + \rho_r,$$

în care ρ_T reprezintă rezistivitatea datorită dispersiei purtătorilor de sarcini de către vibraţiile termice ale reţelei cristaline, care depind direct de temperatură, iar ρ_r reprezintă rezistivitatea reziduală datorită dispersiei electronilor sub acţiunea defectelor fizice : dislocaţii, locuri vacante, sau defectelor chimice : atomi străini prezenţi în reţeaua cristalină.

Influenţa elementelor de aliere asupra rezistivităţii electrice a unui metal depinde de mai mulţi factori între care : concentraţia, solubilitatea în stare solidă, efectul valenţei relative, raportul dimensiunilor atomice, natura legăturilor interatomice etc. Această influenţă este uşor perceptibilă chiar prin măsurarea variaţiei rezistivităţii electrice la temperatura camerei în funcţie de natura şi concentraţia elementelor de aliere. Dar pentru concentraţii foarte mici, deci la grade mari de puritate ale metalului de bază variaţia rezistivităţii electrice în funcţie de concentraţie trebuie determinată la temperaturi cît mai scăzute pentru a se reduce pe cît posibil contribuţia agitaţiei termice, adică termenul ρ_T. În acest sens s-au obţinut rezultate concludente pentru aluminul foarte pur la temperatura hidrogenului lichid (20,4°K) sau heliului lichid (4,2°K).

Pentru îndepărtarea influenţei imperfecţiunilor structurale şi în special a dislocaţiilor, materialul trebuie în prealabil recristalizat prin recoacere îndelungată.

Indiul metalic prezintă faţă de aluminiu [12] avantajul că posedă o rezistivitate de peste trei ori mai mare la temperatura de 20°C şi în acelaşi timp recristalizează spontan la această temperatură. În plus, indiul se poate topi relativ uşor (temperatura de topire 156,4°C) şi se poate turna uşor în forme sau se poate obţine sub formă de sîrmă prin extruziune la temperatura ambiantă.

Pentru măsurarea rezistivităţii electrice a indiului de diferite grade de puritate, s-au preparat probe cilindrice cu diametrul de 3 mm şi lungime 50 mm, prin turnare în tuburi de sticlă refractară (Jena sau razotherm) prevăzute cu patru orificii pentru trecerea contactelor de sîrmă de cupru emailată (Ø = 0,5 mm) care se prind direct în probă în timpul solidificării. De asemenea, s-au confecţionat probe sub formă de sîrmă cu $\varnothing = 2$ mm prin extruziune la rece în matriţe şi filiere speciale sub presiune de 4 t/cm^2.

Măsurarea rezistivităţii electrice s-a efectuat cu o punte dublă, tip R.F.T., în montaj Thomson, folosind un galvanometru de nul de sensibilitate 10^{-9} A/div. Curentul de alimentare furnizat de o baterie de acumulatori a fost de 1 A.

Determinările la temperatura de 20°C şi la temperaturi pînă la 80°C au fost efectuate prin menţinerea probelor într-un recipient cu ulei de transformator, a cărei temperatură era menţinută riguros constantă (± 0,05°C) cu ajutorul unui ultratermostat Wobser. Pentru măsurările la temperaturi scăzute s-a folosit azot lichid (—193°C) în care au fost cufundate probele parafinate şi menţinute timp de 10 minute. Pentru determinarea variaţiei rezistivităţii cu temperatura s-a folosit un criostat de construcţie proprie, în care probele cufundate în eter de petrol într-un vas Dewar, erau răcite treptat cu o serpentină prin care circula azot lichid [13]. Acest criostat permite răcirea pînă la — 150°C, temperatura de congelare a eterului de petrol.

Rezultatele determinărilor rezistivităţii electrice a probelor de indiu de diferite grade de puritate sînt indicate în tabela 5.

Pe baza acestor date s-a trasat graficul din figura 3 care reprezintă variaţia raportului rezistivităţilor electrice la temperatura ambiantă şi în azot lichid $\rho_{293°K}/\rho_{80°K}$.

Din examinarea acestui grafic se observă că punctele reprezentative se înscriu aproximativ în linie dreaptă.

Tabela 5

Rezultatele determinărilor rezistivităţii electrice a probelor de indiu de diferite grade de puritate

Nr.	Material	Grad de puritate %	$\rho_{20°C\,(293°K)}$ Ωcm. 10^6	$\rho_{193°C\,(80°K)}$ Ωcm. 10^6	$\rho_{293°K}$ $\rho_{80°K}$
1	Indiu tehnic I	96,05	25,1	15,04	1,67
2	Indiu tehnic II	96,96	21,2	10,72	1,97
3	Indiu volatilizat, impurităţi în vid	99,0	15,9	7,38	2,15
4	Indiu „J. Matthey"	99,98	9,10	1,89	4,81
5	Indiu rafinat electrolitic	99,99	8,16	1,62	5,03
6	Indiu rafinat zonar, capăt impur	99,988	8,28	1,69	4,89
7	Indiu rafinat zonar	99,996	7,92	1,33	5,95
8	Indiu rafinat zonar	99,998	7,49	1,23	6,09
9	Indiu, citat în tabele din literatură	99,95	9,03	2,07	4,36

Temperatura caracteristică Debye a indiului, după indicaţiile din literatură [15] are valoarea de $\theta = 85°K$, determinată din datele modulului de elasticitate şi $\theta = 106°K$ după metoda Lindemann. În consecinţă, măsurările efectuate la temperatura azotului lichid se situează sub temperatura Debye, cînd contribuţia agitaţiei termice începe să devină din ce în ce mai puţin importantă. Ca atare rezistivitatea electrică a indiului la temperaturi scăzute va fi determinată în mare măsură de contribuţia impurităţilor. Rezistivitatea reziduală va fi datorită efectului combinat al tuturor impurităţilor prezente în funcţie de natura şi concentraţia lor. Într-o primă aproximaţie se poate presupune că efectele lor sînt aditive adică

$$\rho_i = \Sigma S_i . N_i,$$

în care S_i = contribuţia pe atom de impuritate i,
N_i = fracţiunea atomică a impurităţii respective în indiu.

În cazul cînd nu se cunoaşte acţiunea naturii impurităţilor raportul în greutate este mai reprezentativ şi din panta curbei din figura 3 se poate determina *contribuţia echivalentă medie*.

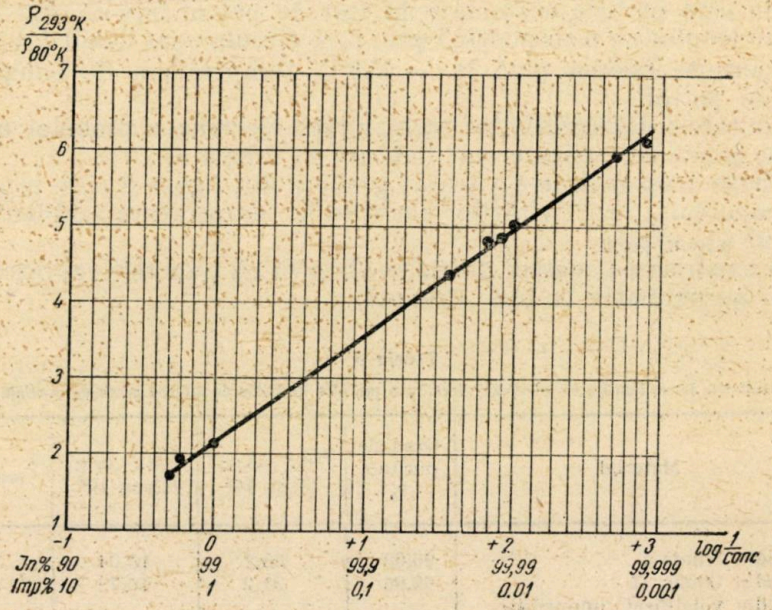


Fig. 3. — Graficul dependenţei raportului rezistivităţii electrice $\rho_{293°K}/\rho_{80°K}$ în funcţie de gradul de puritate al indiului.

Într-o primă aproximaţie corelaţia dintre raportul rezistivităţilor electrice la 293 şi 80°K şi gradul de puritate al indiului se poate exprima prin ecuaţia

$$\rho_{293°K}/\rho_{80°K} = 1{,}48.\log.\frac{1}{C} + 2{,}15.$$

Valorile determinărilor experimentale verifică satisfăcător această ecuaţie cu o eroare mai mică de 2 %. Această relaţie poate fi de un real folos pentru determinarea gradului de puritate medie al indiului, cel puţin pînă la 99,999 % fără să fie necesare analize spectrale. Indiul de această puritate este complet satisfăcător pentru tehnica semiconductorilor.

3. CONCLUZII

Pe baza lucrărilor experimentale se pot formula următoarele concluzii :

1. Indiul de puritate tehnică produs de industria din R.P.R. poate fi purificat pînă la un grad înaintat prin cementarea şi electroliza soluţiilor

clorhidrice, volatilizarea impurităților în vid și topire zonară repetată cu sistem de răcire forțată.

2. Gradul de puritate al indiului poate fi apreciat prin măsurarea rezistivității electrice la temperatura ambiantă ($\rho_{293°K}$) și la temperatura azotului lichid ($\rho_{80°K}$).

3. Raportul rezistivităților electrice $\frac{\rho_{293°K}}{\rho_{80°K}}$ variază aproximativ liniar cu logaritmul inversului concentrației totale a impurităților, exprimate în procente în greutate.

S-a stabilit ecuația de legătură care poate permite evaluarea directă, cu suficientă precizie a gradului de puritate al indiului necesar pentru tehnica semiconductorilor.

Primită la redacție la data de 24 mai 1962.

УДЕЛЬНОЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ ИНДИЯ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СТЕПЕНИ ЧИСТОТЫ

РЕЗЮМЕ

Необходимый для полупроводниковой техники индий должен быть очень чистым, и степень его очистки превосходит пределы чувствительности химических и спектральных анализов. Используя в качестве сырья вырабатываемый в РНР технический индий со степенью чистоты 96%, удалось получить индий со степенью чистоты 99,998%, применяя метод цементации и электролиза растворов соляной кислоты, испарение примесей под вакуумом и зональную плавку с усиленным охлаждением.

На основании измерения удельного электрического сопротивления при окружающей температуре (293°К) и в жидком азоте (80°К), авторы установили приблизительно линейную зависимость между соотношением удельных электрических сопротивлений $\rho_{293\,к}/\rho_{80°к}$ и степенью чистоты индия, выражающуюся соотношением

$$\rho_{293°к}/\rho_{80°к} = 1{,}48 \log \frac{1}{C} + 2{,}15.$$

Графическое представление этого выражения разрешает непосредственное, достаточно точное, определение общего количества примесей путем измерения только удельного электрического сопротивления индия, предназначенного для применения в полупроводниковой технике.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Схема приспособления для усиленного охлаждения с целью определения зоны плавления и профиль распределения температур вокруг зоны плавления во время зонной очистки индия без охлаждения (прерывистая кривая) и с усиленным охлаждением (непрерывная кривая).

Рис. 2. — Профиль распределения примесей в слитке индия после зонной очистки (10-тикратной).

Рис. 3. — График изменения соотношения удельных электрических сопротивлений $\rho_{293°K}/\rho_{80°K}$ в зависимости от степени чистоты индия.

RÉSISTIVITÉ DE L'INDIUM EN FONCTION DU DEGRÉ DE PURETÉ

RÉSUMÉ

L'indium nécessaire pour les semi-conducteurs doit avoir un degré de pureté avancé, qui dépasse les limites de sensibilité des analyses chimiques et spectrales. Partant d'un indium technique à 96 %, produit en Roumanie, les auteurs ont réussi à obtenir un indium à 99,998 %, en utilisant la méthode de la cémentation suivie de l'électrolyse des solutions chlorhydriques, de la volatilisation des impuretés dans le vide et de la fusion à zone avec refroidissement forcé.

Ayant déterminé la résistivité à la température ambiante (293°K) et dans l'azote liquide (80°K), les auteurs ont établi une dépendance, à peu près linéaire, entre le rapport des résistivités ($\rho_{293°K}/\rho_{80°K}$) et le degré de pureté de l'indium, qui s'exprime par la relation

$$\rho_{293°K}/\rho_{80°K} = 1{,}48 \log \frac{1}{C} + 2{,}15.$$

La représentation graphique peut être utilisée à l'évaluation directe, facile et suffisamment précise, de la concentration totale en impuretés, seulement par la détermination de la résistivité de l'indium destiné à des applications aux semi-conducteurs.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Esquisse du dispositif de refroidissement forcé destiné à la stabilisation de la zone fondue, et le profil de la répartition des températures, autour de la zone fondue, pendant le raffinage à zone de l'indium sans refroidissement (courbe interrompue) et avec refroidissement forcé (courbe continue).

Fig. 2. — Profil de la distribution des impuretés dans un lingot d'indium après raffinage à zone (10 passages).

Fig. 3. — Graphique de la dépendance du rapport de la résistivité, $\rho_{293°K}/\rho_{80°K}$, en fonction du degré de pureté de l'indium.

BIBLIOGRAFIE

1. * * * *Качество материалов для полупроводниковой техники.* Гос. Комитет Совета Министров СССР по химии, Металлургиздат, Москва, 1959, 146—149,
2. * * * *Методы определения и анализа редких элементов.* Изд. Акад. Наук СССР, Москва, 1961, 21.
3. Ж. Х. Йоу, Х. И. Кох, *Анализ следов элементов.* Изд. иностр. лит., Москва, 1961.
4. * * * *Nouvelles propriétés physiques et chimiques des métaux de très haute pureté.* Centre National de la Recherche scientifique, Paris, 1960.

5. M. Petrescu, E. Iliescu, I. Toth, I. Voiculescu, Studii şi cercetări de metalurgie, **V**, *4*, 527—546 (1960).
6. M. Protopopescu, N. Petrescu, D. Drimer, A. Moroianu, Studii şi cercetări de metalurgie, **VI**, *4*, 375—393 (1961).
7. M. Petrescu, V. Trită, Studii şi cercetări de metalurgie, **VII**, *2* (1962).
8. А. Н. Несмеянов, *Давление пара химических элементов* . Изд. Акад. Наук СССР, Москва, 1961.
9. В. М. Сергеева, Е. Л. Струм, Журн. техн. физ. **27**, *12*, 2698—2701 (1957).
10. M. Hansen, *Constitution of binary alloys*. McGraw Hill, New York, 1958.
11. M. Kyotani, R. Tsujuki, K. Niskikawa, Journal Japan Inst. Metals, **24**, *6*, 391—394 (1960).
12. Fr. Montariol, *Nouvelles propriétés physiques et chimiques des métaux de très haute pureté*. Paris, 1960, 45—77.
13. Г. К. Уайт, *Экспериментальная техника в физике низких температур*. Гос. изд. физ. мет. лит., Москва, 1951.
14. А. И. Бусев, *Аналитическая химия индия*. Изд. Акад. Наук СССР, Москва, 1958.
15. G. Massing, *Lehrbuch der allgemeinen Metallkunde*. Springer-Verlag-Gottingen, 1950.

SEGMENȚI DE PISTON DIN PULBERI METALICE

DE

A. DOMȘA, L. BOTHA, A. PÁLFALVI și L. SANDOR

I. Fabricarea segmenților de piston prin turnare este legată de mari dificultăți, adesea de netrecut, în asigurarea prescripțiilor tehnice necesare în menținerea rebuturilor în limite admisibile și în reducerea consumului de metal.

În căutarea de noi procedee pentru fabricarea segmenților de piston, cercetările s-au îndreptat și spre metalurgia pulberilor, care oferă numeroase avantaje tehnologice și economice.

În privința segmenților de piston din pulberi metalice, literatura este în general săracă în detalii, atît în ce privește tehnologia de fabricație, cît și comportarea lor în exploatare. Pe de altă parte însă, practica industrială acordă acestor produse o atenție deosebită.

Prezenta lucrare prezintă condițiile de elaborare a unor loturi experimentale de segmenți din pulberi metalice și comportarea pe un motor cu ardere internă și pe un compresor de freon.

II. Segmenții sinterizați din pulberi metalice trebuie să prezinte următoarele caracteristici :

— elasticitate proprie înaltă, stabilă și durabilă în timpul funcționării la cald ;

— uzură proprie minimă și absența efectului abraziv asupra cilindrului ;

— coefecient de frecare scăzut și porozitate suficientă pentru a putea suplini prin autolubrifiere, incompleta ungere cu ulei extern ;

— rezistență macanică satisfăcătoare ;

— rezistență la coroziune în contact cu gazele din cilindru.

Realizarea tuturor acestor cerințe este dificilă dat fiind că unele din ele sînt contradictorii. Într-adevăr, o porozitate ridicată ar fi deosebit de avantajoasă în privința efectului de autolubrifiere, dar ea scade inevitabil valorile elasticității și rezistenței la solicitări mecanice.

Microstructura finală optimă constă din perlită sorbitică omogenă. Calităţile ei sînt ameliorate prin prezenţa în pulberea presată a unui anumit conţinut de crom, de cupru şi de grafit (fig.1).

Această structură asigură în gradul cel mai înalt rezistenţa mecanică, modulul de elasticitate şi rezistenţa la uzură. De altfel, aceeaşi structură se indică şi pentru segmenţii turnaţi din fontă. Dar obţinerea ei

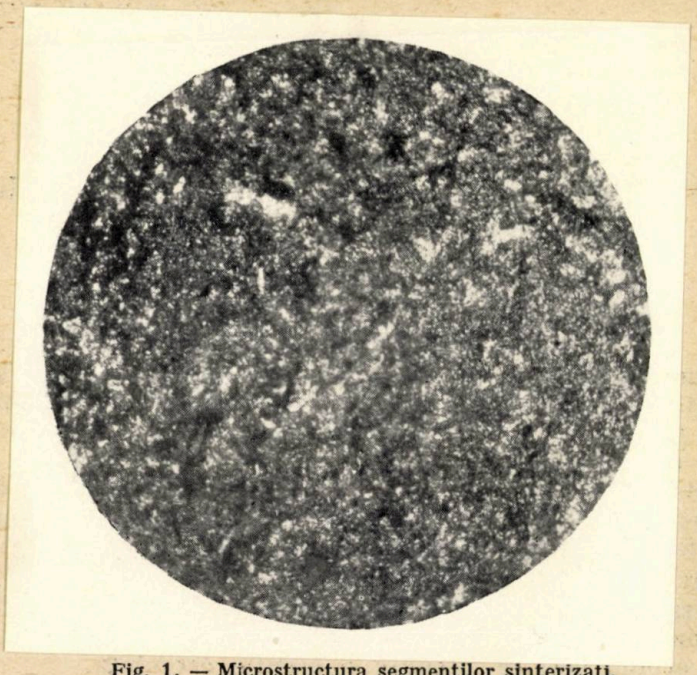


Fig. 1. — Microstructura segmenţilor sinterizaţi.
× 400. Atac nital

prin turnare prezintă dificultăţi multiple, mai ales în ceea ce priveşte omogenitatea şi reproductibilitatea. În acelaşi timp, sinterizarea exclude principalele surse de rebut proprii procedeului de turnare şi asigură concomitent o porozitate omogenă şi reproductibilă, favorabilă în ce priveşte autolubrifierea.

Operaţiile care influenţează porozitatea, structura, rezistenţa pieselor şi modulul de elasticitate, sînt astfel aplicate încît să se realizeze o asociaţie optimă a celor trei caracteristici, variaţiile lor avînd — cum s-a arătat — sensuri opuse.

Produsele se pretează la călire urmată de revenire şi la tratament superficial anticorosiv prin fosfatare.

Înainte de montaj, segmenţii se îmbibă cu ulei, asigurîndu-se astfel autolubrifierea timp îndelungat.

Toate aceste operaţii, deşi pretenţioase, oferă avantaje deosebite în funcţionarea de durată mare a segmenţilor.

Realizarea geometriei segmenților cu minimum de operații de așchiere este un al doilea mare avantaj, de data asta de ordin tehnologic. Această geometrie se asigură prin mai multe măsuri. Proiectarea și dimensionarea corectă a matrițelor de presare și a dispozitivelor de sinterizare este una din aceste măsuri. Ea ține seama de efectul elastic întîrziat pe care-l prezintă segmenții după presare și de contracția ce are loc în timpul sinterizării.

Prin efectul elastic întîrziat se înțelege deformarea pieselor presate, astfel încît dimensiunile lor, imediat după presare, se abat de la dimensiunile spațiului de umplere al matriței. Aceste abateri depind de modulul de elasticitate al pulberii presate, de geometria spațiului de umplere și de regimul de presare aplicat.

Studiindu-se valorile și orientarea acestor deformații în cazul pieselor inelare, s-a stabilit atît teoretic, cît și practic faptul că ele determină creșterea dimensiunilor, atît a înălțimii, h, cît și a celor două raze R și r, conform relațiilor

$$h_1 = h + h\alpha_l,$$
$$r_1 = r + r\alpha_t,$$
$$R_1 = R + R\alpha_t,$$

unde

α_l este coeficientul de deformare prin efect elastic în direcția presării (longitudinală);

α_t - coeficientul de deformare prin efect elastic în direcție perpendiculară pe direcția presării (transversală)

Problema se reduce deci la a determina valoarea celor doi coeficienți, specifici amestecului de pulberi presate în anumite condiții.

Dimensiunea finală a diametrului exterior și calitatea suprafeței care va ajunge în contact cu cilindrul se asigură prin calibrare iar conturul oval al segmenților se asigură prin termofixare.

Într-un proces tehnologic judicios realizat, singurele operații de așchiere rămîn tăierea deschiderii și rectificarea frontală a segmenților. În cazul segmenților de ungere, unde profilul este mai complicat, strunjirea este realizabilă respectîndu-se regimul de așchiere pretins de astfel de materiale.

În cercetările făcute am folosit ca materie primă pulberea de fier elaborată în condiții descrise amănunțit în lucrări anterioare ale autorilor [1], [2], [3],

Caracteristicile segmenților obținuți în condițiile arătate, sînt date în tabela 1.

Tabela 1

Structura metalografică de bază	Duritate HB	Porozitate deschisă %	Modulul de elasticitate E kgf/mm²	D mm	Destinația
Perlită sorbitică	160—180	10—15	11 500	71,1	motor cu aprindere separată
Perlită sorbitică	200—220	6—10	12 500	45,0	compresor de freon

Experimentîndu-se în laborator segmenții cu diametrul de 71,1 mm pe un motor cu aprindere separată, monocilindric, de 4 CP, răcit cu apă, s-au efectuat următoarele încercări și determinări:

Au fost rodați trei segmenți de compresie și unul de ungere, timp de 20 ore la rece, cu un regim de turație de 1450 rot/min. În cursul rodajului temperatura apei de răcire s-a menținut la 58°C, consumul de ulei a scăzut de la 50 g/h la 18 g/h (fig. 2), iar presiunea de compresie a crescut la 7,5 kgf/cm² (fig.3).

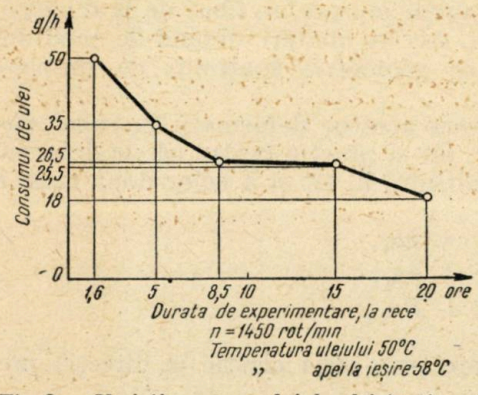


Fig. 2. — Variația consumului de ulei în timpul experimentării segmenților pe motor monocilindric de 4CP.

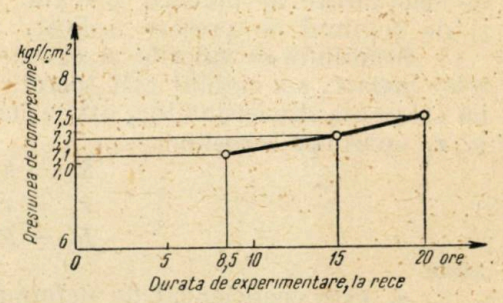


Fig. 3. — Variația presiunii de compresie în timpul experimentării segmenților pe motor monocilindric de 4 CP.

După rodaj s-a constatat la demontare că primul segment s-a așezat complet pe întreaga circumferință, iar ceilalți au prezentat un contact cu mici discontinuități. Nici un segment nu a prezentat deformații remanente.

Aceiași segmenți s-au experimentat în continuare încă 350 ore, la o turație de 1530 rot/min, dezvoltînd 3,8 CP. În această perioadă

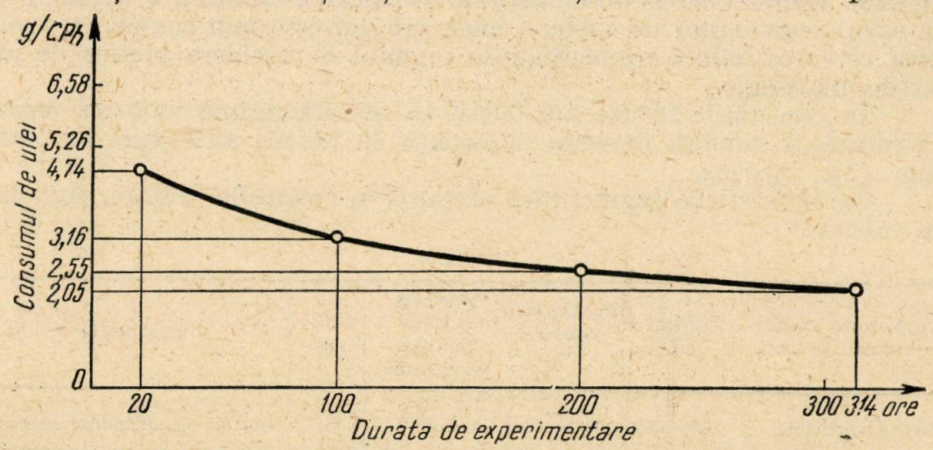


Fig. 4. — Variația consumului de ulei în timpul experimentării segmenților de piston pe motor monocilindric de 4 CP.

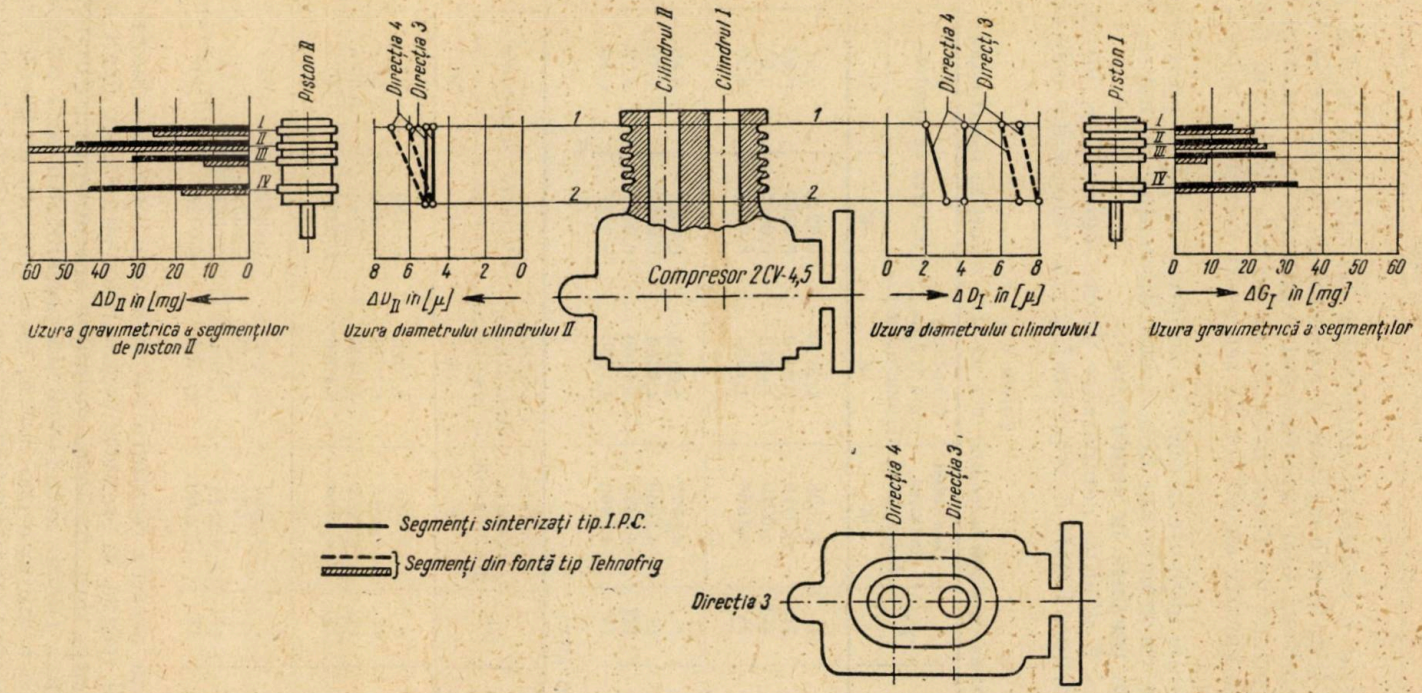


Fig. 5. — Uzura segmenților de piston și a cilindrilor la agregatul „Frig 2 CV—4,5". Durata de funcționare 312 ore.

s-a înregistrat o scădere a consumului de ulei pînă la 7,8 g/h, adică 2,05 g/CPh (fig. 5) și o creștere a presiunii de compresie la 8,0 kgf/cm^2.

Concomitent s-au experimentat segmenții cu diametrul de 45 mm pe un compresor de freon fabricat de uzinele Tehnofrig Cluj, timp de 312 ore, comparativ cu un lot de segmenți turnați de aceeași uzină din fontă.

Presiunile obținute la ambele compresoare nu au prezentat diferențe concludente. Ca urmare am determinat diferențele de uzură, înregistrînd datele ce se prezintă în continuare :

Tabela 2 conține comparativ uzura segmenților, iar în tabela 3, uzura cilindrilor. Figura 5, reprezintă grafic valorile din cele două tabele.

Tabela 2

Uzura segmenților la agregatul „Frig 2CV—4,5". Segmenți din fontă (Tehnofrig)

	Nr.	Greutatea înaintea funcționării g	Greutatea după 312 ore de funcționare g	Pierderea de greutate		Duritatea HB
				g	%	
Cilindrul I	I	4,2608	4,2390	0,0218	0,51	150—159
	II	4,0710	4,0450	0,0260	0,63	150
	III	4,0710	4,0615	0,0095	0,23	145—150
	IV	4,1860	4,1650	0,0210	0,50	162—165
Cilindrul II	I	4,0777	4,0510	0,0267	0,65	144—153
	II	4,1060	4,0460	0,0600	1,40	155—159
	III	4,0421	4,0300	0,0121	0,29	145—150
	IV	4,2000	4,1820	0,0180	0,42	162—179

Segmenți sinterizați (I.P.C.)

	Nr.	Greutatea înaintea funcționării g	Greutatea după 312 ore de funcționare g	Pierderea de greutate		Duritatea HB
				g	%	
Cilindrul I	I	4,1854	4,1696	0,0158	0,37	165—170
	II	4,2314	4,2095	0,0219	0,51	185—190
	III	4,1695	4,1430	0,0265	0,63	163
	IV	4,1936	4,1598	0,0338	0,80	163—166
Cilindrul II	I	4,0666	4,0289	0,0377	0,92	195—200
	II	4,1032	4,0560	0,0472	1,15	173
	III	4,2814	4,2500	0,0314	0,73	163—180
	IV	4,2560	4,2132	0,0428	1,00	195—200

Pe baza acestor rezultate s-a tras concluzia că cilindrii au suferit o uzură mai redusă în prezența segmenților sinterizați, decît în prezența celor din fontă, deși duritatea primilor era superioară durității segmenților din fontă. Devine astfel evidentă posibilitatea de a utiliza segmenți sinterizați cu o duritate mai înaltă, dacă porozitatea și celelalte caracteristici se mențin la valori satisfăcătoare. S-a trecut deci la elaborarea unor

Tabela 3

Uzura cilindrilor la agregatul „Frig 2CV—4,5"

		Abaterile diametrului cilindrilor față de ∅ 45,000 mm				Duritatea	Uzura cilindrilor μ	
		înainte de funcționare		după 312 ore funcționare				
		direcția		direcția			Direcția	
		3	4	3	4	HB	3	4
Segmenți 1 sinterizați (I.P.C)	I 1	+0,038	+0,033	+0,042	+0,035	225	4	2
	I 2	+0,038	+0,033	+0,042	+0,035		4	2
	II 1	+0,030	+0,030	+0,035	+0,035		5	5
	II 2	+0,025	+0,025	+0,030	+0,030		5	5
Segmenți din fontă (Tehnofrig)	I 1	+0,015	+0,020	+0,022	+0,026	229	7	6
	I 2	+0,040	+0,045	+0,048	+0,052		8	7
	II 1	+0,010	+0,015	+0,016	+0,022		6	7
	II 2	+0,035	+0,030	+0,040	+0,035		5	5

astfel de segmenți, a căror duritate era cuprinsă în intervalul 200—220 HB. Acestora li s-a aplicat și un tratament superficial de fosfatare, iar experimentarea lor este în curs.

Menținerea porozității concomitent cu ridicarea durității materialului este practic realizabilă prin îmbunătățirea compoziției amestecului de pulberi presate și prin tratament termic adecvat. Problema prezintă astfel o importanță deosebită deoarece permite adaptarea caracteristicilor segmenților la particularitățile de funcționare ale fiecărui agregat. Astfel de exemplu prezența unei porozități satisfăcătoare alături de o duritate înaltă, asigură o autolubrifiere pronunțată, fapt deosebit de avantajos la motoare de vehicule în doi timpi. La aceasta, devine posibilă micșorarea uzurii ce apare în timpul coborîrii pantelor, cînd ungerea devine insuficientă.

În general, procedeul sinterizării permite obținerea unei game largi și reproductibile de caracteristici pentru segmenți, satisfăcîndu-se astfel într-un grad pronunțat cerințele impuse de fiecare tip de agregat, fie motor cu ardere internă, fie compresor cu piston.

Definitivarea unui astfel de proces tehnologic, care să fie pe deplin realizabil pe scară industrială pentru fabricarea segmenților sinterizați din pulberi metalice, nu conține probleme nerezolvabile. Preocupări similare încununate de succes se constată și în alte țări cu industria mai avansată [4], [5], [6].

Concomitent se perfecționează și în ansamblu întreaga tehnologie aparținînd metalurgiei pulberilor, astfel încît în cadrul ei, fabricarea segmenților de piston este în prezent în plină evoluție.

Procedeele metalurgiei pulberilor limitează procentajul de rebut la valori neglijabile iar majoritatea operaţiilor lor se pretează la mecanizare şi automatizare. Preţul de cost în cazul producţiei de mare serie devine astfel foarte scăzut.

Preţul mai ridicat al pulberii metalice faţă de preţul fontei turnate nu influenţează preţul de cost al segmenţilor în măsura în care s-ar bănui la prima vedere. Nu trebue uitat că într-un segment de mărime mijlocie intră doar 15—20 grame de pulberi, pierderile fiind neglijabile. În acelaşi timp uzinarea segmenţilor din fontă înseamnă o pierdere de metal prin aşchiere pînă la 80 %, iar ulterior, mai apar rebuturi la turnare abia cu ocazia prelucrării segmenţilor, rebutul total putînd deveni astfel pînă la 40 %.

Caracteristicile fizico-mecanice superioare ale segmenţilor sinterizaţi (v. tabela 1) semnalate de întreaga literatură recentă, le asigură acestora în plus o durabilitate mai mare şi o fucţionare mai corespunzătoare comparativ cu segmenţii turnaţi.

Primită la redacţie la data de 18 mai 1962.

ПОРШНЕВЫЕ КОЛЬЦА ИЗ ПОРОШКОВЫХ МЕТАЛЛОВ

РЕЗЮМЕ

После краткого анализа факторов, определяющих значение физико-механических характеристик поршневых колец, авторы описывают технологию изготовления поршневых колец из железного порошка и их физико-механические характеристики.

Для определения износоустойчивости и стабильности физико-механических свойств этих колец в условиях работы в двигателях было произведено их испытание на одноцилиндровом лабораторном двигателе и на применяемом в хладотехнике компрессоре.

Полученные результаты указывают на возможность успешного использования этих колец для двигателей и компрессоров. Кроме того, отмечается, что себестоимость этих колец, в случае серийного производства, невелика ввиду пренебрежительно малых потерь материала.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Микроструктура синтетизированных колец. × 400. Травление — ниталь.

Рис. 2. — Вариация расхода масла во время испытания вхолодную поршневых колец на одноцилиндровом двигателе мощностью в 4 л.с.

Рис. 3. — Вариация давления в такте сжатия во время испытания вхолодную поршневых колец на одноцилиндровом двигателе мощностью в 4 л.с.

Рис. 4. — Вариация расхода масла во время испытания поршневых колец на одноцилиндровом двигателе мощностью в 4 л.с.

Рис. 5. — Износ поршневых колец и цилиндров в агрегате „Фриг 2 КВ-4,5". Продолжительность работы 312 часов.

SEGMENTS DE PISTON FAITS AVEC DES POUDRES MÉTALLIQUES

RÉSUMÉ

Après une courte analyse des facteurs qui déterminent les valeurs des caractéristiques physico-mécaniques des segments de piston, les auteurs décrivent les procédés d'obtention des Segments de piston à partir du fer en poudre, et les caractéristiques physico-mécaniques qu'ils réunissent.

Pour la détermination de la résistance à l'usure et de la stabilité des propriétés physico-mécaniques dans les conditions régnant dans les moteurs, les auteurs ont essayé les segments sur un moteur monocylindrique de laboratoire ainsi que sur un compresseur utilisé dans la technique du froid.

Les résultats obtenus ont montré la possibilité d'utiliser avec succès ces segments dans des moteurs et des compresseurs. Ils on constaté en outre que, pour une production en série, le prix de revient de ces segments est réduit par suite des pertes négligeables de matériel.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Microstructure des segments frittés. × 400; attaque au nital.

Fig. 2. — Variation de la consommation d'huile pendant l'essai des segments sur un moteur monocylindrique de 4 CV.

Fig. 3. — Variation de la pression de compression pendant l'essai des segments sur un moteur monocylindrique de 4 CV.

Fig. 4. — Variation de la consommation d'huile pendant l'essai des segments de piston sur un moteur monocylindrique de 4 CV.

Fig. 5. — Usure des segments de piston et des cylindres de l'agrégat «Frig 2 CV — 4,5». Durée de fonctionnement 312 heures.

BIBLIOGRAFIE

1. A. Domșa, G. Müller, V. Nicolae, V. Moldovan, H. Colan, *Contribuții la problema elaborării pulberilor metalice.* Lucrări științifice, vol. I, Institutul politehnic, Cluj, 1958.
2. A. Domșa, A. Pálfalvi, *Cercetări în domeniul obținerii pulberilor de fier tip FREM.* St. cerc. metalurg., IV, *1*, (1959).
3. A. Domșa, A. Pálfalvi, L. Botha, *Cercetări experimentale asupra caracteristicilor pulberilor provenite din oțel de rulmenți.* Lucrări științifice, 2, Institutul politehnic, Cluj, 1959.
4. В. Н. Гончарова, *Металлокерамические поршневые кольца.* Исследования в области металлокерамики, Машгиз, 1953.
5. Г. И. Аксенов, В. К. Сорокин, *Металлокерамические поршневые кольца.* Порошковая металлургия. Выпуск 3, Москва, 1956.
6. C. Englisch, *Kolbenringe.* Wien, Springer-Verlag, 1958.

STUDIUL DESULFURĂRII PIRITELOR ÎN MEDII INERTE

DE

E. PINCOVSCHI şi E. TONCA

Studiul cineticii desulfurării piritelor a fost efectuat de o serie de cercetători [1], [2], [3]. Astfel K. M. Malin şi colaboratorii studiază cinetica desulfurării în curent de azot în scopul de a elucida mecanismul prăjirii piritelor cu oxidantul în fază gazoasă. Udinţeva şi Ciufarov arată că disocierea piritei este un proces topochimic care decurge la limita de separare a două faze solide, asemănîndu-l cu procesele de disociere a oxizilor şi carbonaţilor.

Caracteristic este faptul că aproape toţi cercetătorii au studiat procesul de disociere a piritei, plecînd de la presupunerea că aceasta are loc conform reacţiei stoechiometrice

$$2\ FeS_{2(s)} = FeS_{(s)} + S_{2(g)}$$

formîndu-se monosulfura de fier.

Neconcordanţele dintre rezultatele obţinute de diferiţi cercetători în ceea ce priveşte variaţia tensiunii de disociere a piritei cu temperatura, au dus la constatarea că prin disocierea piritei nu se formează FeS stoechiometric, ci produşi cu un conţinut de sulf mai ridicat, corespunzînd din acest punct de vedere pirotinelor naturale, cu compoziţia formală variind între Fe_5S_6 şi $Fe_{16}S_{17}$.

Totuşi prin cercetări roentgenostructurale, s-a emis ideea că de fapt produşii rezultaţi prin disocierea piritei, nu sînt compuşi strict definiţi din punct de vedere chimic, ci reprezintă soluţii solide de sulf în FeS, a căror compoziţie variază cu temperatura.

Din analiza izotermelor tensiunii de disociere a piritelor în funcţie de compoziţia fazei condensate pentru diferite temperaturi, precum şi din măsurătorile magnetometrice, s-a constatat existenţa unor regiuni distincte cu diferite grade de libertate : o regiune bivariantă corespunzînd unei compoziţii apropiate de FeS_2 în care p_{S_2} (tensiunea de vapori a

sulfului) variază cu conținutul de sulf în faza solidă. În această regiune se formează, după toate probabilitățile, atît soluția de S în FeS_2 cît și soluția de FeS în pirită, ultima atingînd repede saturația. Compoziția ei variază între FeS_2 și $FeS_{1.94}$.

Regiunea a doua, monovariantă, este cea mai întinsă. Tensiunea de disociere aproape nu depinde de compoziția fazei condensate. Este după cît se pare, zona soluțiilor saturate de FeS în pirită și pirită magnetică.

Regiunea a treia începe aproximativ de la pirita magnetică ($FeS_{1.10}$) și se termină în apropierea compoziției FeS fără să o atingă nici chiar la 1050°C. Această regiune este bivariantă reprezentînd probabil o soluție de sulf în FeS.

Materialul existent în literatură nu studiază însă corelarea dintre evoluția fazei gazoase (degajarea sulfului) și variația compoziției fazei solide. În afară de aceasta, cu excepția cîtorva lucrări și brevete [4], [5], [7] nu se analizează consecințele de ordin practic legate de procesul de desulfurare.

În lucrarea de față se studiază cinetica desulfurării piritelor atît în scopul elucidării influenței diferiților parametri asupra procesului cît și a corelării variației fazei gazoase cu variația fazei solide. Studiul urmărește în ultimă instanță să coreleze rezultatele experimentale cu o serie de aplicații practice importante care decurg din acest proces și anume :

1) Obținerea sulfului elementar din pirite,

2) Obținerea unei faze solide cu posibilități de prelucrare ulterioară.

1) Obținerea sulfului elementar din pirite constituie obiectul unor lucrări și brevete [3], [8], [11], [15]. Menționăm de exemplu lucrarea executată de colectivul ing. Miltiade ș.a. care studiază obținerea sulfului din pirită de Altîn-Tepe în medii de bioxid de sulf și azot.

Din datele publicate de autori rezultă că aceștia au obținut o deplasare de 42 % S în medii de SO_2 și numai 10,8 % S în mediu de N_2 (la 800°C).

De asemenea, o serie de brevete preconizează separarea sulfului elementar prin distilare și apoi arderea într-o zonă separată a fazei solide rămase [8], [11].

Un brevet sovietic recent [4] prevede obținerea sulfului elementar concomitent cu obținerea bioxidului de sulf în strat fluidizat.

2) În ceea ce privește obținerea prin desulfurare a unei faze solide cu posibilități de prelucrare ulterioară, problema prezintă mai multe aspecte importante :

a) Obținerea unor faze condensate cu constituientul principal FeS. Acestea pot fi tratate cu acizi diluați (de exemplu H_2SO_4 5 % rezidual) obținîndu-se H_2S și săruri care pot fi apoi prelucrate [7].

b) Obținerea unor cenuși (oxizi de Fe) cu conținut scăzut în As și Pb care pot fi prelucrate ulterior metalurgic [11], [16].

Acestea rezultă în procesul oxidării piritelor cu Fe_2O_3, deci cu oxidantul în fază solidă, agentul fluidizant fiind bioxidul de sulf.

Toate aceste aspecte teoretice și practice dovedesc importanța și actualitatea studiului desulfurării piritelor în medii inerte.

DETERMINĂRI EXPERIMENTALE

Studiul desulfurării piritelor a fost efectuat într-o aparatură originală, relativ simplu de manipulat. Partea principală a aparaturii constă dintr-un cuptor electric tubular (*1*). În cuptor se introduce un tub de cuarț (*2*) prevăzut cu sită ceramică (*3*) pe care se sprijină proba cîntărită de pirită. Prin tubul de cuarț, este trimis gazul inert, cu ajutorul alonjei (*4*), iar în exteriorul tubului de cuarț (*2*) se trimite oxigen prin tubul de cuarț (*5*).

Datorită presiunii din tubul de cuarț (*2*), mai mare decît presiunea din spațiul intertubular oxigenul nu vine în contact cu proba de pirită.

Sulful care părăsește tubul de cuarț, este oxidat în atmosfera de oxigen, la bioxid de sulf.

Bioxidul de sulf este analizat continuu, putîndu-se urmări cu precizie evoluția concentrației în funcție de timp, în funcție de diferiți parametri ai procesului.

În faza solidă, rămasă după desulfurare, se analizează sulful pentru a se verifica exactitatea indicațiilor dispozitivului de determinare propriu-zis.

Indicațiile asupra compoziției fazei solide s-au obținut prin atacul fazei solide cu acid clorhidric.

Rezultatele au fost confruntate cu analizele sulfului total din aceleași probe desulfurate.

S-a urmărit influența următorilor parametri : temperatura, granulometria, debitul de *gaz inert*. *Drept gaz inert* s-a folosit argonul liber de oxigen.

Studiul influenței temperaturii. Procesul de desulfurare a fost condus izoterm în intervalul de temperaturi 640—920°C (vezi fig. 2, 3, 4).

Din analiza alurii curbelor de desulfurare în funcție de timp la diferite temperaturi, se constată următoarele :

1) Viteza de desulfurare crește cu creșterea temperaturii.

2) De la o anumită valoare a temperaturii (aproximativ 740°C) palierul curbelor este practic același, indiferent de timpul în care decurge procesul.

Aceste fenomene pot fi explicate astfel : disocierea piritei poate fi considerată ca o reacție topochimică care decurge conform schemei

$$2S_2^{--} \rightarrow 2S^{--} + S_2.$$

Disocierea piritei începe cu disocierea acelor grupe discrete de S_2^{--} în care grupele S_2 care părăsesc sistemul au acumulat o rezervă de energie cinetică suficientă. Cu toate că cationii rețelei (Fe^{++}) rămîn neschimbați, totuși aceștia exercită o anumită influență asupra energiei de activare a procesului de disociere în măsura în care cîmpul acestora exercită o acțiune de deformare asupra grupelor S_2^{--}, mai intensă la suprafața cristalului unde cîmpul este neuniform și favorizată de existența centrilor activi creați în locurile cu defecte structurale.

Pe măsura desfășurării procesului în apropierea centrilor activi are loc deci o acumulare de molecule S_2 și ioni S^{--}.

Desorbţia S_2 se face relativ uşor.

Difuzia S^{--} spre interior se produce mai greu, astfel încît la un moment dat se produce o acumulare de ioni S^{--} şi deci formarea unei soluţii suprasaturate de FeS în FeS_2.

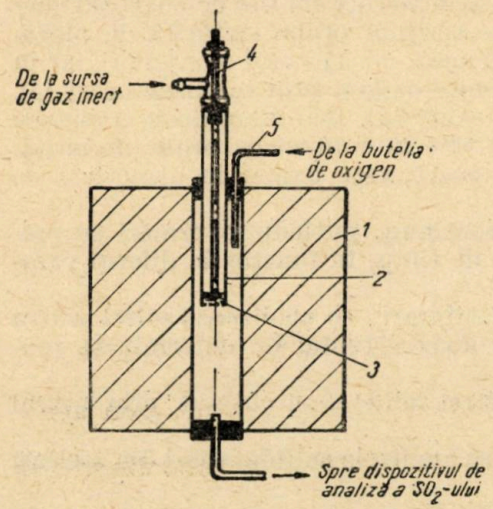


Fig. 1. — Dispozitiv pentru studiul desulfurării piritelor în medii inerte.

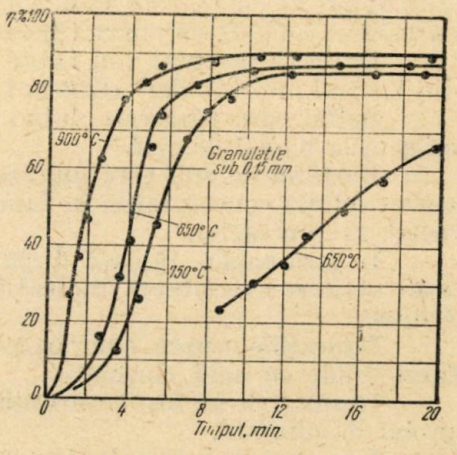


Fig. 2. — Variaţia randamentului în funcţie de timp, la diferite temperaturi.

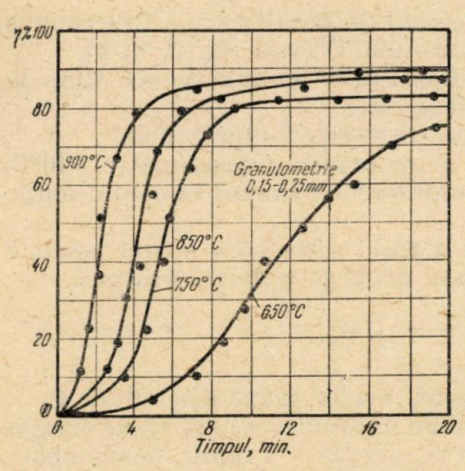


Fig. 3. — Variaţia randamentului în funcţie de timp, la diferite temperaturi.

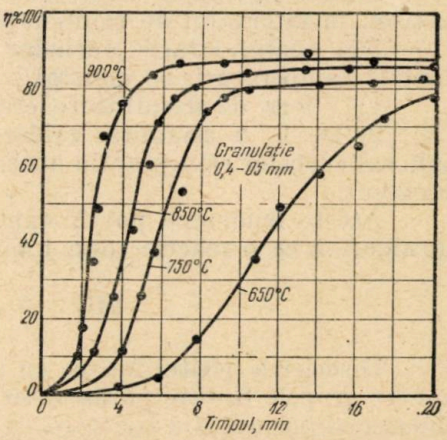


Fig. 4. — Variaţia randamentului în funcţie de timp, la diferite temperaturi.

Evoluţia ulterioară a fenomenului va avea loc la suprafaţa de separare a FeS şi FeS_2. Pe această suprafaţă descompunerea grupelor S_2^{--} va fi uşurată de acţiunea de deformare pe care o exercită asupra lor prezenţa noii faze FeS.

Deoarece în această etapă determinanta de viteză este difuzia ionilor S^{--} necesari formării FeS, *difuzie care crește cu temperatura*, este evident că viteza globală a procesului crește cu temperatura.

Pe măsură însă ce suprafețele se separare formate în jurul centrilor activi se contopesc, suprafața totală de separare se va micșora, treptat, frontul de reacție înaintînd spre interiorul cristalului. În consecință, viteza de reacție după atingerea unui maximum, care corespunde suprafeței maxime de separare a fazelor, începe să scadă atingîndu-se astfel practic același palier.

Influența granulometriei. S-a lucrat cu granulometrii sub 0,15 mm pînă la 0,5 mm. Curbele vitezei de desulfurare la temperatură constantă și diferite granulometrii, arată că viteza de desulfurare scade cu creșterea granulometriei fără ca totuși această scădere să fie sensibilă. Trebuie remarcat că în domeniul temperaturilor relativ joase (cca 650°C) există abateri de la regula generală, care n-au putut fi încă pe deplin elucidate (vezi fig. 5).

Scăderea vitezei de reacție se datorește faptului că pe măsură ce stratul de FeS crește, difuzia în afară a S_2 scade, putînd deveni la un moment dat factorul limitativ al vitezei întregului proces.

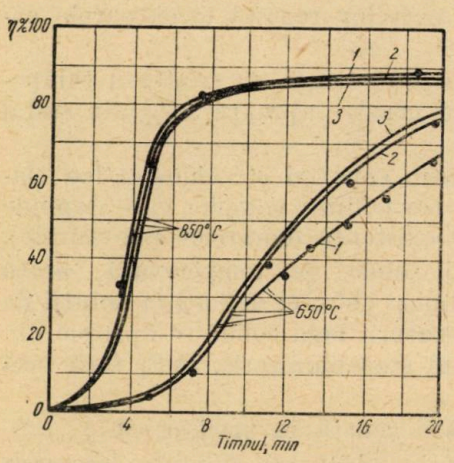


Fig. 5. — Variația randamentului în funcție de timp, la diferite granulometrii. *1* — granulometria sub 0,15 mm; *2* — între 0,15—0,25 mm; *3* — între 0,4—0,5 mm.

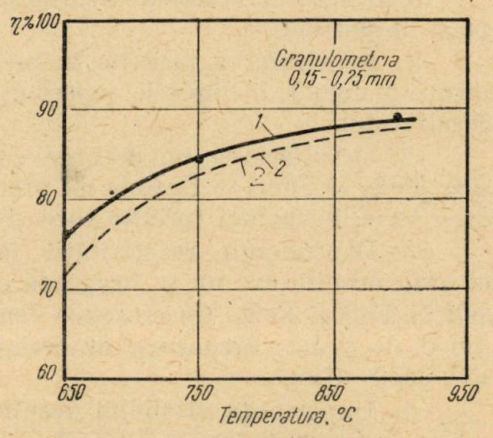


Fig. 6. — Variația randamentului de desulfurare în funcție de temperatură. *1* — randamentul determinat experimental; *2* — randamentul corespunzător atacului cu acid clorhidric.

Influența debitului de gaz inert (*argon*). Datele experimentale au arătat că influența debitului de argon este practic insesizabilă. Ar fi fost de așteptat ca mărirea debitului de inert să deplaseze sistemul de starea lui de echilibru favorizînd desulfurarea. Probabil că acest lucru devine sesizabil la diferențe mari ale debitelor de inert.

REACTIVITATEA FAŢĂ DE ACIZI A FAZEI SOLIDE RĂMASE DUPĂ DESULFURARE

Reactivitatea fazei solide prezintă un interes teoretic şi practic deosebit. Din punct de vedere teoretic, ea ne poate sugera date în legătură cu variaţia structurii fazei solide în funcţie de condiţiile de lucru.

Într-adevăr, atacul cantitativ al fazei solide rămasă după deplasarea cu acizi arată că cantitatea de H_2S degajat nu este echivalentă cu FeS corespunzătoare gradului de desulfurare, ci este întotdeauna mai mică. Echivalenţa dintre H_2S şi FeS teoretic se apropie în domeniul temperaturilor ridicate (vezi fig. 6).

Acest lucru este în concordanţă cu cercetările roentgenografice structurale care arată că, de fapt, se obţin soluţii solide de sulf în FeS şi FeS_2 şi nicidecum compuşi strict definiţi din punct de vedere chimic.

CONCLUZII

Din studiul cineticii desulfurării piritelor rezultă următoarele aspecte importante :

1. Desulfurarea piritelor în mediu inert creşte cu creşterea temperaturii atingînd, în limitele experienţelor noastre aproape 90 % din sulful desulfurabil.

2. Desulfurarea nu decurge conform ecuaţiei stoechiometrice clasice $_2FeS_2 = 2FeS + S_2$ fiind un proces topochimic complex care depinde de o serie de factori (printre care şi de existenţa defectelor structurale).

3. Dependenţa reactivităţii fazei solide de temperatură, arată că prin desulfurare nu se formează compuşi chimici definiţi ci soluţii de sulf în FeS şi FeS_2. Cu creşterea temperaturii faza solidă se apropie din punct de vedere structural de compusul stoechiometric, FeS, fără însă să-l poată atinge.

4. Importanţa studiului desulfurării constă în următoarele :

— prezintă informaţii în legătură cu obţinerea sulfului elementar şi a unui produs solid care poate fi prelucrat ulterior fie prin atacul cu acizi, fie prin oxidare cu oxidanţii gazoşi (aerul) sau solizi (Fe_2O_3) în vederea obţinerii bioxidului de sulf concentrat ;

— deoarece desulfurarea este un proces care decurge concomitent cu oxidarea sulfurilor atît în fază gazoasă, cît şi solidă, studiul contribuie la elucidarea mecanismului proceselor de prăjire.

Primită la redacţie la data de 24 mai 1962.

ИЗУЧЕНИЕ ДЕСУЛЬФУРАЦИИ ПИРИТОВ (СЕРНОГО КОЛЧЕДАНА) В ИНЕРТНЫХ СРЕДАХ

РЕЗЮМЕ

В настоящей работе изучается десульфурация пиритов в инертных средах. В качестве инертной среды был выбран аргон без кислорода. При помощи оригинальной, сравнительно несложной, установки было определено влияние температуры, гранулометрического состава пиритов и расхода инертного газа на скорость процесса десульфурации. Изучается также появление реактивности в ответ на действия кислот, оставшихся после десульфурации твердой фазы, и указывается, что она зависит от температуры, при которой происходила десульфурация; с повышением температуры твердая фаза приближается, с точки зрения структуры, к стехиометрическому соединению FeS.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Приспособление для изучения десульфурации пиритов в инертных средах.

Рис. 2. — Вариация производительности в зависимости от времени при различных температурах.

Рис. 3. — Вариация производительности в зависимости от времени при различных температурах.

Рис. 4. — Вариация производительности в зависимости от времени при различных температурах.

Рис. 5. — Вариация производительности в зависимости от времени при различных гранулометрических размерах: *1* — гранулометрическая фракция менее 0,15 мм; *2* — между 0,15...0,25 мм; *3* — между 0,4...0,5 мм.

Рис. 6. — Вариация производительности десульфурации в зависимости от времени: *1* — производительность, определенная опытным путем; *2* — производительность, соответствующая травлению соляной кислотой.

ÉTUDE DE LA DÉSULFURATION DES PYRITES EN MILIEUX INERTES

RÉSUMÉ

Les auteurs ont étudié la désulfuration des pyrites en milieux inertes. Comme milieu inerte ils ont utilisé l'argon dépourvu d'oxygène. L'installation, originale, relativement simple, leur a permis d'établir l'influence exercée par la température, l'état granulométrique et le débit du gaz inerte, sur la vitesse du processus de désulfuration. Ils ont également étudié la réactivité, par rapport aux acides, de la phase solide restée après désulfuration, en montrant que celle-ci dépend de la température de désulfuration. Avec l'augmentation de la température, la phase solide approche, au point de vue structural, du composé stœchiométrique FeS.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Dispositif pour l'étude de la désulfuration des pyrites en milieux inertes.
Fig. 2. — Variation du rendement en fonction du temps, à différentes températures.
Fig. 3. — Variation du rendement en fonction du temps, à différentes températures.
Fig. 4. — Variation du rendement en fonction du temps, à différentes températures.
Fig. 5. — Variation du rendement en fonction du temps, pour différents états granulométriques. *1* — grains de moins de 0,15 mm; *2* — grains de 0,15—0,25 mm; *3* — grains de 0,4—0,5 mm.
Fig. 6. — Variation du rendement de désulfuration en fonction de la température. *1* — rendement déterminé expérimentalement; *2* — rendement correspondant à l'attaque par l'acide chlorhydrique.

BIBLIOGRAFIE

1. К. М. МАЛИН, Хим. пром., *3* (1949).
2. В. С. УДИНЦЕВА, Г. И. ЧУФАРОВ, Ж. прикл. хим., *14*, 3—7 (1941).
3. MILTIADE, N. FILIPESCU, E. MANIŞOR, S. REPANOVICI, *Extragerea sulfului din pirite.* Comitetul geologic de cercetare şi exploatare a bogăţiilor subsolului; Studii tehnice şi economice, Seria B, Chimie, *39*, 1—33 (1954).
4. K. M. MALIN, *Procedeu de obţinere a sulfului din pirită cu circularea bioxidului de sulf.* Pat. U.R.S.S. 126479/1961.
5. MURTHI R. K. RAMA, J. Indian Inst. Sci., Sec. A, 36, *1*, 32—35 (1954).
6. LEY HELLMUT, *Procedeu şi instalaţie pentru obţinerea bioxidului de sulf şi sulfului din pirită.* Pat. R.F.G., *884354.*
7. AANERUD SIGURD ARTHUR, *Procedeu de prelucrare totală a piritelor conţinînd cupru.* Pat. S.U.A., *2653905.*
8. * * * *Metodă şi aparat pentru obţinerea parţială a sulfului din pirită.* (I. Appl. Chem., 1954, 4, part. 7, 1149), Pat. engl., *705593.*
9. G. C. MITTER, S. G. DIGHE, Bull. Nat. Inst. Sci. India, *5*, 85—89 (1955).
10. RUDOLF KAISER, MAX BAYER, G. KORNIG, *Procedeu şi dispozitiv pentru efectuarea descompunerilor termice în strat fluidizat.* Pat. R.F.G., *938061.*
11. * * * *Procedeu continuu de obţinere a sulfului elementar din pirite arsenifere şi a bioxidului de sulf, practic neconţinînd arsen.* Pat. fr., *1095749*; Chimie şi Industrie, 75, *6*, 1327 (1956).
12. WILHELM THUMM, *Procedeu de obţinere a sulfului.* Metallgesellschaft AG, Pat. R.F.G., *945750.*
13. H. C. RENKEN, *Procedeu de obţinere a sulfului elementar din concentrate de pirită* (Noranda, Mines Ltd), Pat. suedez, *153610.*
14. EADS DAVID, K. GIUSTI, P. GINO, Texas Gulf Sulfur Co, Pat. S.U.A., *2872294.*
15. JANUSZ CIBOROWSKI, BOLESLAW MLODZINSKI, Przem. Chem., 39, *10*, 608—613 (1960).
16. * * * J. prik. him., 1961, *1*, 59—65 (1961) (după „ION", 1960, 26, *222*, 1—6).

COMPORTAREA LA UDAREA DE CĂTRE TOPITURI A UNOR OXIZI REFRACTARI

DE

R. DINESCU

A. GENERALITĂŢI

Coroziunea refractarelor este un factor important de degradare a acestor materiale. Analiza statistică a modului în care are loc distrugerea îndidirilor refractare industriale arată contribuţia cu 45% a coroziunii chimice, cu 33% a şocului termic şi cu 15% a solicitărilor mecanice.

Coroziunea căptuşelilor refractare ale cuptoarelor pentru topirea sticlei, ale cuptoarelor rotative ş.a., de către topiturile de sticlă şi alte materiale semilichide care sînt încălzite în aceste cuptoare, este un fenomen fizico-chimic la interfaţa refractar-topitură.

Procesul de coroziune constă în primul rînd, în reacţiunile chimice solid-topitură, prin interfaţa respectivă. Viteza procesului, conform legii lui Fick, este proporţională cu mărimea suprafeţei de contact refractar-topitură.

Considerînd o cantitate limitată de topitură aşezată pe suprafaţa unui refractar (fig. 1) cantitatea de material corodat este proporţională cu suprafaţa umezită de lichid, a cărei secţiune este segmentul XY. Suprafaţa este funcţie de unghiul de umezire sau de contact θ, în modul arătat în figura 2.

Se observă că pentru $\theta = 0$, udarea refractarului de către topitură este completă; pe măsura creşterii lui θ, umezirea scade, devenind nulă pentru $\theta = 180°$.

În al doilea rînd, coroziunea este accelerată de circulaţia topiturii în reţeaua de capilare a produsului, iar aceasta este determinată de presiunea p a topiturii în capilare.

Presiunea p este funcție de unghiul de contact θ.

$$p = \frac{2\sigma\cos\theta}{r}, \tag{1}$$

unde

σ = tensiunea superficială,
θ = unghiul de contact,
r = raza porilor.

În figura 2 este reprezentată funcția $p = f(\theta)$. Pentru valori $\theta < 90°$, topitura circulă în capilare datorită presiunii capilare, iar pentru $\theta > 90°$ topitura nu poate pătrunde în ele.

Din cele de mai sus rezultă că viteza de coroziune a refractarului este mică, în cazul capacității de udare mici a topiturii.

Umezirea solidului de către lichid este determinată de lucrul de adeziune A_s.

Semnificația fizică a lucrului de adeziune este energia necesară desprinderii lichidului de pe suprafața umezită a solidului.

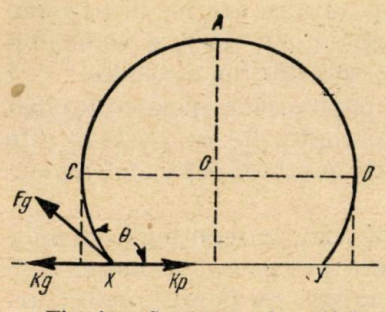


Fig. 1. — Secțiune schematică prin picătură.

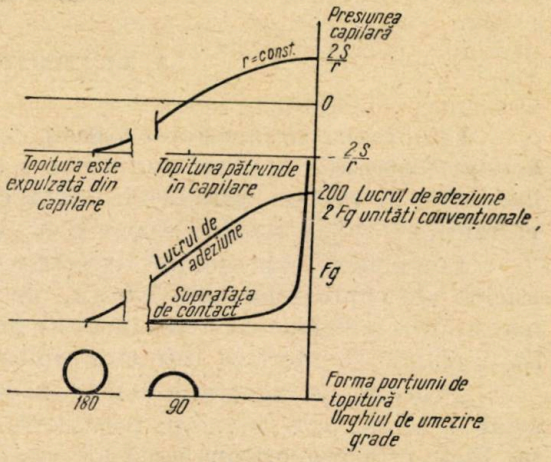


Fig. 2. — Variația suprafeței umezite de lichid, a lucrului de adeziune și a presiunii capilare, în funcție de unghiul de udare.

Din figura 1 se deduce lucrul de adeziune ca funcție de unghiul de contact θ

$$A_s = K_g + F_g - K_f = F_g\ (1 + \cos\theta), \tag{2}$$

unde

θ = unghiul solid/lichid = unghiul de umezire,
K_g = energia interfacială solid/gaz,
K_f = energia interfacială solid/lichid,
F_g = energia interfacială lichid/gaz = tensiunea superficială.

În figura 2 este arătată variația lui A_a cu θ. Se constată că lucrul de adeziune devine nul pentru $\theta = 180°$, adică în acest caz topitura nu udă de loc solidul.

Practic, nu se formează niciodată un unghi de 180° sau apropiat, deoarece greutatea topiturii modifică forma picăturii. Apoi în cazul unei reacțiuni lichid-solid, K_f poate varia din cauza modificării compoziției lichidului, influențînd deci pe θ.

Pentru a reduce coroziunea apar deci două posibilități : fie să se utilizeze refractare de calitate superioară care în general sînt scumpe, fie să se utilizeze materiale de calitate mai puțin bună, care să fie însă protejate superficial cu oxizi cu aptitudine de umezire mică. În lucrarea de față ne-am propus să examinăm unii oxizi refractari privitor la capacitatea lor de udare de către topiturile silicatice.

Considerațiile teoretice ce au stat la baza întocmirii planului de lucru sînt următoarele :

Se știe că colțurile, muchiile și suprafețele unui cristal sînt nesaturate din punct de vedere electrostatic și particulele din aceste poziții posedă o energie (energie de suprafață) mai ridicată de cît cele din interior ; ca urmare fragmentul cristalin are suprafața activă adsorbind ioni și alte elemente structurale, care micșorează energia superficială a cristalului. Acest lucru este valabil și pentru reacțiile chimice de suprafață interesînd coroziunea materialelor refractare. Cu cît particulele adsorbite au o polarizare mai mare, scăderea energiei superficiale este mai ridicată ; așadar pentru a împiedica reacțiile între cele două faze, refractar-topitură, este necesar a aplica pe suprafața refractarului o peliculă de material cu structura puternic polarizată, care să reducă considerabil energia superficială a refractarului.

În ultimul timp Staerker [1] a propus utilizarea în acest scop a V_2O_5. Explicația teoretică rezidînd la baza acestei propuneri este următoarea : pentoxidul de vanadiu are structura formată din tetraedri deformați cu oxigenul în colțuri. Trei atomi de oxigen (1, 2, 3) sînt legați la cîte 3 tetraedri, iar celălalt ($O_{(4)}$) de un singur tetraedru. Acesta este puternic polarizat și din această cauză, dacă este aplicat pe o suprafață scade puternic energia superficială

$$V - O_{(1)} = 1{,}83 \text{ Å}$$
$$V - O_{(2)} = 1{,}77 \text{ „}$$
$$V - O_{(3)} = 1{,}75 \text{ „}$$
$$V - O_{(4)} = 1{,}57 \text{ „}$$

Spre deosebire de pentoxid, trioxidul de vanadiu corespunde structurii corindonului. Deși raza ionică a V^{3+} este mai mare (0,65Å) decît a Al^{3+} (0,57 Å) și deci ar trebui să fie mai ușor polarizabil, totuși activitatea sa este aproape identică cu cea a aluminiului, cu alte cuvinte este practic inert din punct de vedere tensioactiv. Studiul a cuprins cercetarea capacității de udare a acestor oxizi și a BeO, ZrO_2, TiO_2 și amestecurile lor echimoleculare care posedă proprietăți refractare.

B. METODICA CERCETĂRII

Partea experimentală a urmărit măsurarea unghiului de contact și a lucrului de adeziune a unei topituri pe oxizii arătați.

Pentru lucrare dispunînd de un cuptor pentru temperatura maximă de utilizare de 1200°C, am ales o compoziție de sticlă ușor fuzibilă, pe care am sinterizat-o în prealabil.

Compoziția sticlei a fost

PbO	46,40 %
K_2O	6,35 %
Al_2O_3	0,25 %
SiO_2	47,00 %

Materiile prime oxidice cu excepția carbonatului de potasiu au fost topite la cuptorul cu gaz și sticla măcinată la 0,09 mm.

Oxizii refractari utilizați au fost de puritate tehnică. Catalizatorul cu vanadiu, a fost un material folosit într-o instalație de contact pentru fabricarea acidului sulfuric. Conținutul de vanadiu a fost de 9 %.

1. Măsurarea unghiului de udare

Unghiul de contact topitură-solid θ nu poate fi de obicei determinat din expresia :

$$\cos \theta = \frac{K_0 - K_1}{F_0},$$

deoarece în general nu se cunosc mărimile K_0 și K_1. Mărimea unghiului θ se determină prin numeroase alte metode. Procedeul cel mai exact de măsură a unghiului de udare este metoda picăturii așezate, dată de Bashforth și Adams [2]. După această metodă se măsoară cu un vizor optic special dimensiunile AB, CD și XY (fig. 1) ale unei picături, unghiul de udare găsindu-se în tabelele întocmite de autori, ordonate după aceste mărimi, după greutatea specifică și tensiunea superficială a topiturii.

Nedispunînd de aceste tabele am utilizat metode mai simple, dar suficient de exacte.

Au fost confecționate pastile din oxizii studiați cu diametrul de 10 mm prin presare la 100 kg/cm^2.

Cantități de 0,5—1 g din sticlă plumbică au fost topite pe o placă de grafit pînă s-au aglomerat sub formă de picătură și după răcire au fost așezate pe pastilele de oxizi.

Instalația clasică de măsură a unghiului de contact prin fotografiere este un microscop cu încălzire.

Pentru a evita o astfel de aparatură am utilizat un dispozitiv simplu de fotografiere, cu cameră obscură prelungită (fig. 3). Aparatura este formată dintr-un cuptor orizontal cu rezistență de platin, în care a fost

introdusă o pastilă de oxid cu picătura de sticlă dispusă pe ea. Proba a fost luminată cu un bec și imaginea a fost prinsă de un aparat fotografic obișnuit pe o placă sensibilă situată la circa 1,50 m de cuptor. Mărirea a reprezentat 7,5 ori.

Cuptorul a fost încălzit începînd de la 900°C cu o viteză de 5°/minut, luîndu-se fotografii la 900, 950 etc. °C. Procedeul de încălzire continuă

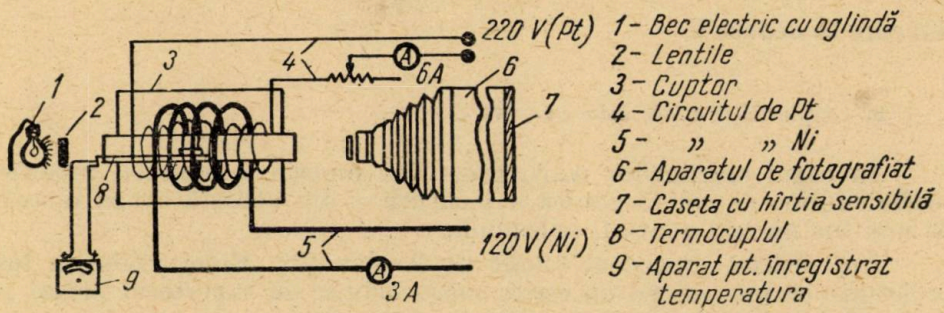


Fig. 3. — Instalația de microfotografiere a unghiului de udare.

a cuptorului a fost folosit și de Barret și Taylor [3], ținîndu-se seama că unghiul de contact măsurat nu este cel de echilibru.

Fig. 4. — Variația formei picăturii, cu temperatura de încălzire pe suportul TiO_2-ZrO_2: a) 950°C; b) 1000°C; c) 1050°C; d) 1100°C; e) 1150°C; f) 1200°C.

În figura 4 este dată seria de fotografii pentru suportul $ZrO_2 + TiO_2$.

a. *Unghiurile de udare mici*

Unghiurile de udare mici pînă la 70° s-au măsurat după metoda utilizată și de Maidic și Schwiete [4].

S-a considerat că suprafața topiturii pe refractar este o calotă sferică. S-a măsurat pe fotografia mărită prin proiecție la epidiascop de 5—7 ori (mărirea totală 40—50 ori) dimensiunile h, D (fig. 5), servind la măsurarea lui θ după expresiile:

$$\cos\theta = \frac{R-h}{R},\ h = R(1-\cos\theta) = 2R\sin^2\frac{\theta}{2},$$

$$\frac{D}{2} = R\sin\theta = 2R\sin\frac{\theta}{2}\cos\frac{\theta}{2},$$

de unde

$$\frac{2h}{D} = \frac{2R\sin^2\frac{\theta}{2}}{2R\sin\frac{\theta}{2}\cos\frac{\theta}{2}} = \frac{\sin\frac{\theta}{2}}{\cos\frac{\theta}{2}} = \operatorname{tg}\frac{\theta}{2}\operatorname{tg}\frac{\theta}{2} = \frac{2h}{D} \qquad (4)$$

din care se deduce θ.

b. *Unghiurile de udare mari (peste 70°)*

În cazul unghiurilor mari, greutatea proprie a topiturii modifică sensibil forma de calotă sferică a picăturii și din această cauză metoda de mai sus nu mai poate fi aplicabilă.

Am utilizat procedeul folosit de Azarov [5]. Fotografiile au fost proiectate ca mai sus pe un ecran, măsurîndu-se cu raportorul plasat pe conturul imaginii, unghiul de udare.

Tabela 1

Unghiul de udare

Temperatura °C	Al_2O_3	BeO	TiO_2	ZrO_2	Catalizator uzat cu vanadiu	BeO + TiO_2	TiO_2 + ZrO_2	BeO + ZrO_2
900	113°40′	97°30′	—	145°20′	133°10′	142°34′	132°40′	149°40′
950			130°20′	146°00′	137°10′	98°50′	154°30′	149°50′
1 000	55°00′	53°20′	130°40′	146°20′	142°00′	80°00′	159°10′	153°30′
1 050	41°40′	26°20′	131°10′	148°10′	113°40′	36°40′	159°20′	149°40′
1 100			129°50′	134°00′	71°10′	~3°	148°30′	145°30′
1 150			104°50′		60°10′		142°00′	
1 200			100°20′	100°20′	57°00′		103°10′	135°40′

Tabela 2

Lucrul de adeziune $\left(\frac{erg}{cm^2}\right)$

Temperatura °C	σ $\frac{dyne}{cm}$	Felul oxidului							
		Al_2O_3	BeO	TiO_2	ZrO_2	Cataliz. udat cu vanadiu	BeO + TiO_2	BeO_2 + TiO_2	BeO + ZrO_2
900	217	135	191		39	67	46	69	32
950	219			79	38	59	190	22	33
1 000	221	347	350	77	38	46	258	13	24
1 050	223	390	422	75	34	134	402	13	34
1 100	221			90	68	297	447	34	41
1 150	219			172		327		46	
1 200	217			180	180	333		170	65

Valorile unghiului de udare în funcție de temperatură sînt date în tabela 1 și diagrama din figura 6.

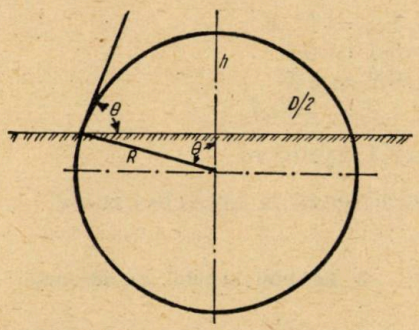


Fig. 5. — Schema măsurii unghiurilor de udare mici.

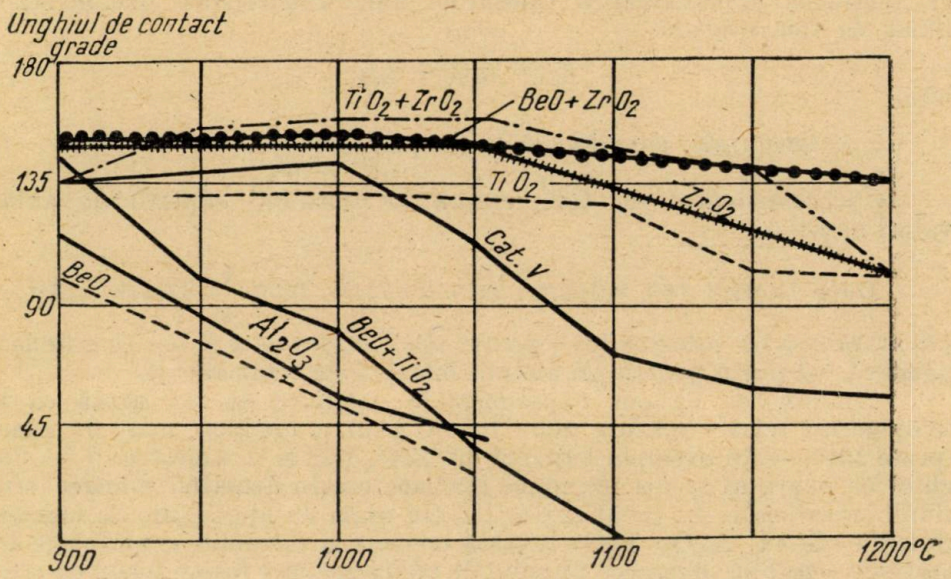


Fig. 6. — Variația unghiului de udare cu temperatura de încălzire.

2. Determinarea tensiunii superficiale

Determinarea tensiunii superficiale am efectuat-o prin calcul, deoarece metodele directe de măsură necesitau tabelele amintite ale lui Bashforth și Adams.

Tensiunea superficială este o proprietate aditivă și am folosit coeficienții de tensiune superficială indicați de Dietzel [6] pentru temperatura de 900°C :

46,4	PbO	× 1,2	= 55,6
6,35	K_2O	× 0,1	= 0,6
0,25	Al_2O_3	× 6,2	= 1,5
47,0	SiO_2	× 3,4	= 159,7
	sticlă		217,4 dyne/cm

Această valoare se încadrează în limitele uzuale.

3. Calculul lucrului de adeziune

Lucrul de adeziune pentru sistemele refractar-topitură încălzite la temperaturile 900—1200°C se calculează după formula (2), în care F_σ reprezintă tensiunea superficială la temperaturile respective.

Privitor la variația tensiunii superficiale cu temperatura se consideră că tensiunea superficială a topiturilor silico-calco-sodice uzuale scade liniar cu temperatura

$$\sigma_t = \sigma_0 (1 + \gamma_t), \tag{5}$$

unde

σ_t = tensiunea superficială la temperatura t°C,
σ_0 = " " " " 0°C,
γ = coeficientul de temperatură al tensiunii superficiale având valori negative.

După Dietzel [6], valoarea lui γ de $\sim -0{,}02 \frac{1}{°C}$. Datele lui Appen [7] arată însă că valoarea lui γ pentru sticlele plumbice și borice este ușor pozitivă, cel puțin pentru un anumit interval de temperatură.

Examinarea datelor experimentale obținute de noi arată că la temperaturi relativ scăzute 900—1050°C pentru unghiuri mari de udare (peste 130°) — de exemplu suporții din ZrO_2 pur și în amestecuri — unghiul de udare al sticlei plumbice studiate crește denotînd mărirea tensiunii superficiale. În cazul suporților din oxizi cu aptitudine de umezire ridicată (de ex. Al_2O_3, BeO) această creștere a tensiunii superficiale nu mai este sensibilă, deoarece unghiul de udare scăzînd foarte rapid cu creșterea temperaturii, curgerea topiturii tinzînd spre forma de echilibru este mai rapidă decît deformarea în sens invers (rotunjirea) datorită creșterii tensiunii superficiale.

Din această cauză am considerat în prima aproximație pînă la 1050°C, pentru γ, valoarea $+0{,}02 \frac{1}{°C}$, iar la temperaturi mai ridicate aceeași valoare cu semn schimbat. Am folosit acești coeficienți de temperatură pentru calculul tensiunii superficiale la temperaturile de lucru.

C. REZULTATELE EXPERIMENTALE OBȚINUTE

1. Variația unghiului de udare cu durata de încălzire

Prin creșterea continuă a temperaturii cuptorului, picătura de topitură nu are timpul de a ajunge la forma de echilibru și din această cauză unghiul de udare măsurat este mai mic decît cele de echilibru.

Măsurători efectuate în prealabil au arătat că picătura atinge practic starea de echilibru după circa o oră de la începutul palierului de tempe-

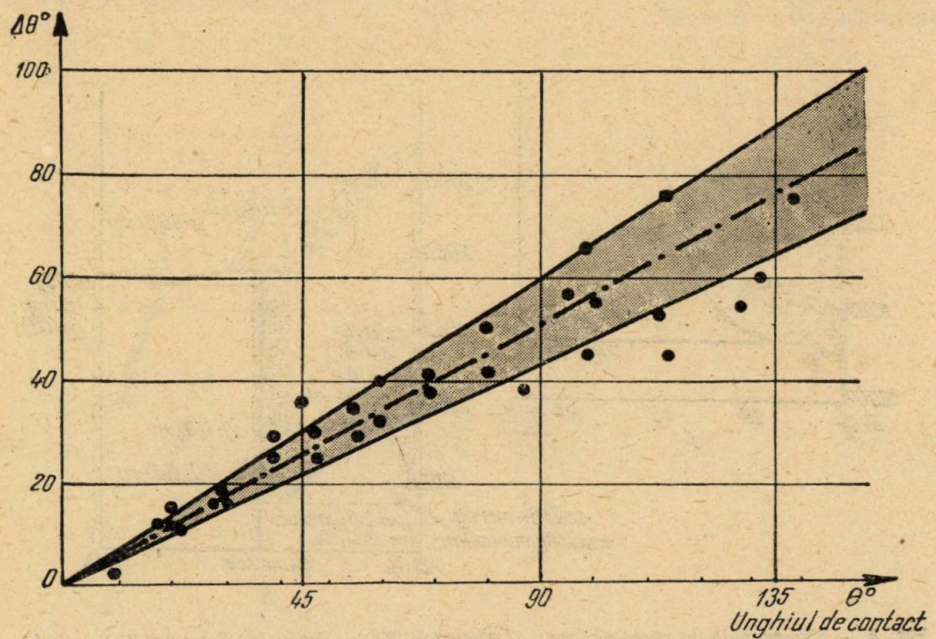


Fig. 7. — Corelația dintre mărimea unghiului de contact și diferența între unghiul de contact la echilibru și cel inițial.

ratură pentru temperatura de 900—1100°C, și după 30 minute pentru temperaturi superioare lui 1200°C. Datele sînt în concordanță cu cele date de Lehmann și Singh [9].

Diferența între unghiul de udare de la începutul palierului de temperatură și cel de echilibru — $\Delta\theta$ — variază cu mărimea unghiului inițial (fig. 7). Am stabilit expresia intervalului de variație al lui $\Delta\theta$:

$$\Delta\theta = (55 \pm 7{,}8)\frac{\theta}{100}\cdot$$

Se poate deci aprecia după necesitate unghiul de udare de echilibru, care indică capacitatea reală de umezire a refractarului de către topitură.

2. Variația unghiului de udare cu temperatura

Datele experimentale (fig. 6) privitoare la variația unghiului de contact arată că probele studiate pot fi grupate în 3 categorii :

a) La temperatura de 900°C se constată numai o mică diferențiere a capacității de udare între diferiți oxizi. Valorile lui θ sînt peste 90°, cele mai mici corespund la Al_2O_3 și BeO.

Pe măsura ridicării temperaturii, probele de topitură așezate pe suporții din cei 2 oxizi și din amestecul BeO + TiO_2 se deformează din ce în ce mai mult, la 1050—1100°C umezirea refractarului fiind aproape completă : θ = 3 — 4°.

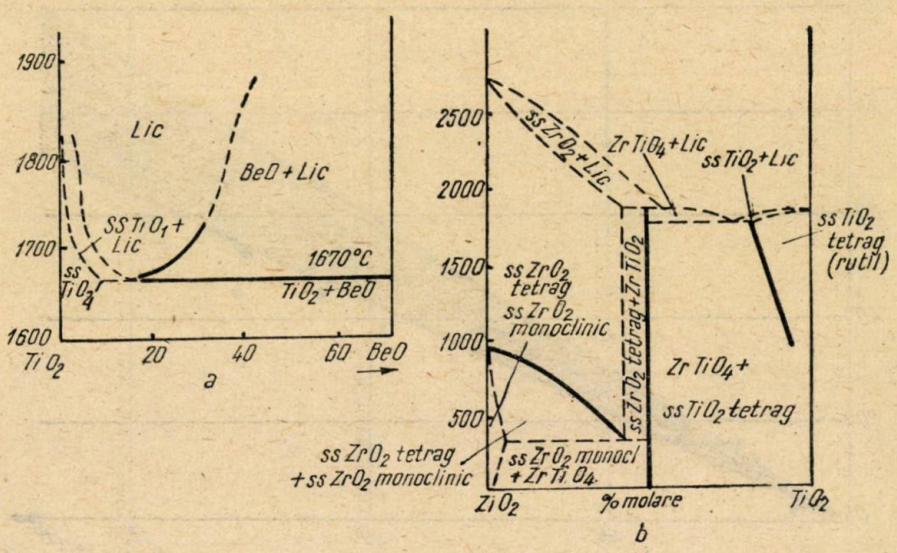


Fig. 8. — Diagramele de stare pentru : a) Sistemul TiO_2—BeO ; b) Sistemul TiO_2—ZrO_2.

În ceea ce privește proba de BeO + TiO_2, deși bioxidul de titan pur posedă unghiul de contact mare, marea capacitate de umezire a acestui amestec este datorită prezenței BeO liber. În fig. 8a (după Lang și colaboratori [8]) se observă că TiO_2 nu reacționează cu BeO pentru a-l lega sub formă de compus.

Rezultă de aci posibilitatea de coroziune ridicată a oxidului de aluminiu, cel puțin în cazul produselor cu porozitate ridicată.

b) În al doilea rînd se plasează proba din masă de catalizator de vanadiu. La temperaturi pînă la 1000°C, capacitatea de udare scade datorită creșterii tensiunii superficiale, apoi se mărește, unhiul de contact scăzînd la 57° pentru 1200°C. Acest fapt este în concordanță cu datele găsite de Lehmann și Singh [9]; care la această temperatură găsesc unghiul de contact de același ordin de mărime cu alte sticle — pe Vanal.

c) Celelalte probe : TiO_2, ZrO_2, amestecurile de BeO + ZrO_2 și TiO_2 + ZrO_2 generează pînă la temperaturi de 1100°C unghiuri de contact mari (peste 135°) menținîndu-se ridicate (peste 100°) pînă la 1200°C.

Este de remarcat buna comportare a probelor cu ZrO_2, ceea ce justifică utilizarea sa pe scară largă pentru fabricarea refractarelor de echitate.

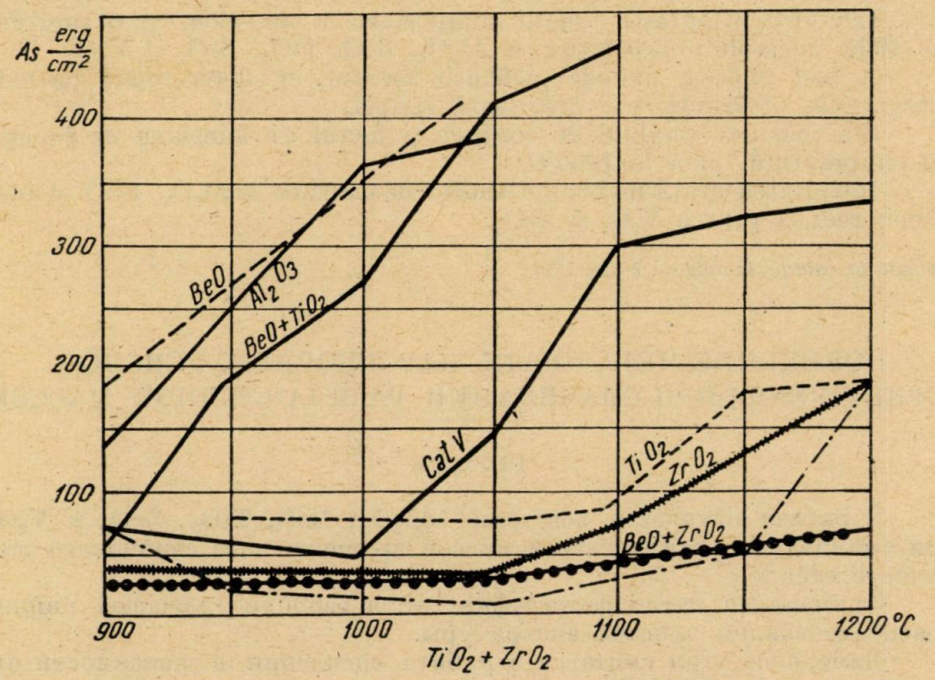


Fig. 9. — Variația lucrului de adeziune cu temperatura de încălzire.

Privitor la amestecul de TiO_2 + ZrO_2 care prezintă calități superioare oxizilor izolați, această calitate poate fi atribuită formării titanatului de zirconiu ($ZrTiO_4$) așa cum se observă în diagrama de echilibru (după Brown și Duwez [10]) fig. 7b. Proba BeO + ZrO_2 posedă unghiul de contact cel mai mare la 1200°C, deși unele date vechi (11) nu precizează reacționarea acestor doi oxizi, este posibil totuși ca la temperaturile de ardere să se formeze o fază intermediară care să inhibe aptitudinea de umezire a oxidului de beriliu.

Ca observație generală se constată că unghiurile de contact scad cu temperatura ducînd la egalarea lor pentru temperaturi ridicate.

3. Variația lucrului de adeziune cu temperatura

Lucrul de adeziune al topiturii pe diferiții oxizi refractari conduce la gruparea oxizilor studiați în aceleași trei categorii arătate în paragraful precedent (fig. 9).

Mărimile absolute pentru udarea completă (BeO) tind să ia valori depăşind 400 ergi/cm², în concordanţă cu datele din literatură în cazul arătat.

CONCLUZII

Lucrarea urmăreşte studiul comportării la umezirea cu o topitură de sticlă silico-plumbo-potasică, a Al_2O_3, BeO, TiO_2, ZrO_2 şi V_2O_5.

A fost folosită metoda picăturii aşezate, cu determinări pe cale fotografică, utilizîndu-se o aparatură simplă.

S-a măsurat unghiul de contact şi lucrul de adeziune în funcţie de temperatură, pînă la 1200°C.

Rezultatele arată marea aptitudine de umezire a Al_2O_3, BeO şi adeziunea redusă pentru V_2O_5 şi ZrO_2.

Primită la redacţie la data de 7 mai 1962

ПОВЕДЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ЖАРОУПОРНЫХ ОКИСЛОВ (ОГНЕУПОРОВ) ПРИ СМАЧИВАНИИ РАСПЛАВЛЕННОЙ МАССОЙ

РЕЗЮМЕ

В работе изучается поведение Al_2O_3, BeO, TiO_2, ZrO_2 и V_2O_5 при смачивании расплавленной массой кремнекислого свинцового щелочного стекла.

Применялся метод фотографирования свободно лежащей капли, с использованием простой аппаратуры.

Измерялся угол контакта и работа сцепления в зависимости от температуры, до 1 200°C.

Результаты указывают на большую смачиваемость Al_2O_3, BeO и пониженную смачиваемость V_2O_5 и ZrO_2.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Схематический разрез капли.

Рис. 2. — Вариация смоченной жидкостью поверхности, работы сцепления и капиллярного давления в зависимости от угла смачивания.

Рис. 3. — Установка для микрофотографирования угла смачивания.

Рис. 4. — Изменение формы капли, в зависимости от температуры нагрева, лежащей на подложке TiO_2—ZrO_2: а) 950°C; б) 1 000°C; в) 1 050°C; г) 1 100°C; д) 1 150°C; е) 1 200°C.

Рис. 5. — Схема измерения небольших углов смачивания.

Рис. 6. — Вариация угла смачивания в зависимости от температуры нагрева.

Рис. 7. — Соотношение между величиной угла контакта и разностью между углом равновесного контакта и первоначальным углом.

Рис. 8. — Диаграммы состояния: а) системы TiO_2—BeO; б) системы TiO_2—ZrO_2.

Рис. 9. — Вариация работы сцепления в зависимости от температуры нагрева.

COMPORTEMENT DES OXYDES RÉFRACTAIRES HUMECTÉS PAR UNE MASSE FONDUE

RÉSUMÉ

L'auteur poursuit l'étude du comportement des oxydes Al_2O_3, BeO, TiO_2, ZrO_2 et V_2O_5 humectés avec un verre silico-plombo-potassique fondu.

Il a utilisé la méthode de la goutte posée, par la méthode, photographique, et un appareillage simple.

Il a mesuré l'angle de contact et le travail d'adhésion, en fonction de la témperature, jusqu'à 1200°C.

Les résultats montrent la grande aptitude d'humectation des Al_2O_3 et BeO, ainsi que l'adhésivité réduite sur les V_2O_5 et ZrO_2.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Coupe schématique de la goutte.

Fig. 2. — Variation de la surface humectée par le liquide, du travail d'adhésion et de la pression capillaire, en fonction de l'angle de mouillage.

Fig. 3. — Dispositif pour microphotographier l'angle de mouillage.

Fig. 4. — Variation de la forme de la goutte, avec la température de chauffage, sur le support TiO_2—ZrO_2 ; *a*) 950° C ; *b*) 1000°C ; *c*) 1050°C ; *d*) 1100°C ; *e*) 1150°C ; *f*) 1200°C.

Fig. 5. — Schéma de la détermination de petits angles de mouillage.

Fig. 6. — Variation de l'angle de mouillage avec la température de chauffage.

Fig. 7. — Corrélation entre la grandeur de l'angle de contact et différence entre l'angle de contact à l'équilibre et l'angle initial.

Fig. 8. — Diagramme d'état des systèmes : *a*) TiO_2—BeO ; *b*) TiO_2—ZrO_2.

Fig. 9. — Variation du travail d'adhésion avec la température de chauffage.

BIBLIOGRAFIE

1. A. STAERKER, Tonind Ztg., 33 (1951).
2. F. BASHFORTH, I. C. ADAMS, *An attempt to Correlate the Theories of Capillary Action*, Cambridge Univ. Press, 1883 (1955).
3. E. P. BARRET, J. A. TAYLOR, Journ. Amer. Ceram. Soc., 39 (1936).
4. A. MAIDIC, H. E. SCHWIETE, Zement-Kalk-Gips, 89 (1959).
5. К. П. АЗАРОВ, Огнеупоры, 171 (1951).
6. A. DIETZEL, Sprechs, 82 (1942), după A. Petzold-Email V. Technik, Berlin, 1955.
7. А. А. АППЕН, Журн. физ. хим., 1399 (1952).
8. S. M. LANG, C. L. FILLMORE, L. H. MAXWELL, Journ. Res. Nat. Bur. Stand., 300 (1952).
9. H. LEHMANN, U. S. SINGH, Ber. deutsch. ker. Ges., 353 (1957).
10. F. H. BROWN JR., P. DUWEZ, Journ. Amer. Ceram. Soc., 32 (1954).
11. H. v. WARTENBERG, H. J. REUSCH, E. SARAN, Z.An.u.allg. Chem. **230** (1937), 267.

STUDIUL IDENTIFICĂRII SURSELOR DE IMPURIFICARE CU INCLUZIUNI NEMETALICE EXOGENE A OȚELURILOR ELABORATE ÎN CUPTOARE SIEMENS-MARTIN*)

DE

EL. LĂBUȘCĂ, M. ALECU și I. MIRION

A. INTRODUCERE

În ultimii ani, una din problemele tehnice actuale care condiționează îmbunătățirea calității oțelurilor, este problema incluziunilor nemetalice. După cum se știe, în diversele etape ale procesului tehnologic de elaborare al oțelurilor există o serie de surse de impurificare, care, — în funcție la rîndul lor de o serie de alți parametri tehnologici, — contribuie mai mult sau mai puțin la impurificarea oțelului.

Compoziția chimică, forma și mărimea, precum și cantitatea incluziunilor nemetalice conținute în oțeluri influențează în măsură foarte mare calitatea oțelului, respectiv proprietățile mecanice și anticorozive ale acestuia.

În lucrarea de față prezentăm o serie de rezultate obținute în cadrul cercetărilor efectuate pentru prima oară la noi în țară cu ajutorul izotopilor radioactivi, în problema incluziunilor din oțeluri.

B. SPECIFICUL PROBLEMEI

Este evident că pentru obținerea unui oțel care să nu conțină decît cantități foarte mici de incluziuni nemetalice, este necesar să se identifice sursele de impurificare ale oțelurilor și să se determine cantitativ contribuția fiecărei surse de impurificare la totalul incluziunilor nemetalice

*) Lucrările s-au efectuat în cadrul Institutului de fizică atomică al Academiei R.P.R. în colaborare cu una din uzinele siderurgice din țară.

conținute în oțel, — pentru a ști în ce fază tehnologică este indicat să se acționeze prin măsuri de îmbunătățire a calității.

În funcție de originea lor, incluziunile nemetalice din oțeluri se împart în două categorii și anume :

1) incluziuni nemetalice endogene — care provin din însuși procesul de elaborare al oțelurilor, ca o consecință a proceselor fizico-chimice care au loc în timpul elaborării și constau din : oxizi, sulfuri, nitruri, carburi etc.

2) incluziuni nemetalice exogene care provin din acțiunea de coroziune și eroziune pe care o are oțelul, în timpul topirii și turnării sale, asupra materialelor refractare și a altor materiale nemetalice cu care vine în contact.

În lucrarea de față s-a urmărit ca obiectiv stabilirea impurificării oțelului cu incluziuni exogene.

Incluziunile exogene din oțeluri pot proveni în principal din :

a) impurificarea cu particule cu zgură,

b) impurificarea cu particule din materialele refractare cu care este căptușit interiorul cuptorului de topire,

c) impurificarea cu particule din materialele refractare și mortarele cu care sînt înzidite zonele de pe traseul exterior de turnare a oțelului (rină, oală de turnare, pod).

În cercetările experimentale din 1961 s-au efectuat lucrări pentru stabilirea surselor de impurificare în acest ultim caz, al incluziunilor provenite din traseul de turnare.

a) **Necesitatea folosirii izotopilor radioactivi în cercetarea incluziunilor.** Prin metodele de cercetare clasice, fără izotopi radioactivi, este practic imposibil să se indice originea incluziunilor nemetalice din oțeluri, dacă se recurge numai la metode de analiză chimică sau la metalografie. Folosirea acestor metode nu poate să precizeze, de exemplu, sursa de unde provin incluziunile de silicat de aluminiu din oțel, — deoarece acestea pot să rezulte și să rămînă în oțel, în mod normal, ca o urmare a reacțiilor de dezoxidare a oțelului cu aluminiu și siliciu, dar în același timp ele pot proveni din contaminarea oțelului cu particule de zgură sau din materialele refractare silico-aluminoase folosite la înzidirea diferitelor zone din cuptor și din traseul de turnare (1).

Practic, un mare număr de lucrări de cercetare, prin metode clasice au fost consacrate stabilirii naturii și caracterului incluziunilor nemetalice în oțeluri, — însă rezultatele nu au fost concludente și nici nu au adus date utile în concordanță cu realitatea.

Folosirea izotopilor radioactivi permite să se marcheze anumite materiale care vin în contact cu oțelul și astfel, prin urmărirea circulației acestor izotopi și identificarea lor în incluziuni, — să se stabilească influența fiecărei surse de impurificare asupra contaminării oțelului cu incluziuni nemetalice.

Folosirea izotopilor radioactivi în aceste cercetări de stabilire a surselor de impurificare ale oțelurilor, constituie unul din domeniile

raționale de aplicare ale izotopilor radioactivi în cercetarea tehnologică industrială, deoarece această metodă permite identificarea surselor de impurificare prin experiențe directe (2). Practic, prin marcarea cu izotopi radioactivi, pe rînd, a diferitelor materiale refractare și a zgurii cu care vine în contact oțelul — s-a putut stabili de diferiți cercetători (1) (2) (3) (4) prin experimentări de laborator și semiindustriale — ce cantitate de incluziuni este rezultatul impurificării oțelului cu particule de material refractar și zgură și ce cantitate de incluziuni se datorește procesului de elaborare al oțelului în sine.

Această problemă — a stabilirii surselor de impurificare a oțelurilor cu ajutorul izotopilor radioactivi, este însă încă foarte actuală, întrucît, deși s-a sesizat relativ de mult timp (1954) posibilitatea rezolvării pe această cale a problemei identificării originii incluziunilor din oțeluri (3), — totuși încă pînă în prezent s-au efectuat numai foarte puține cercetări în această direcție și numărul lucrărilor publicate, cu rezultate concrete, este încă foarte redus. Aceasta se datorește în mare parte atît necesității de a stabili o metodă de cercetare suficient de riguroasă, cît și faptului că pentru a se obține rezultate suficient de concludente și în concordanță cu realitatea, — este necesar să se facă experimentări în condiții de uzină, ceea ce implică o pregătire de durată a lucrărilor și analizarea unui număr suficient de mare de probe pentru a se putea lua în considerație rezultatele ca fiind reprezentative, — ținînd seama de faptul că un număr mare de factori tehnologici influențează calitatea oțelului.

C. CERCETĂRI EXPERIMENTALE EFECTUATE ÎN STRĂINĂTATE

Cercetările efectuate în străinătate — cunoscute de noi din publicațiile care ne-au sosit în prezent în țară și din discuțiile cu unii specialiști din alte țări, — se limitează în general la cercetări de laborator și la experimentări în condiții parțial industriale, efectuate însă pe cantități relativ mici de materiale.

Una din primele lucrări cunoscută în această direcție este lucrarea cercetătorilor sovietici Grigorian și Samarin (3) care este de fapt citată în majoritatea lucrărilor ulterioare. Cercetările au fost efectuate cu ajutorul izotopului radioactiv Ca^{45}, — care prezintă radiație β — moale cu energie de 0,22—0,25 Mev și perioada de înjumătățire de 152 zile. S-au stabilit principalele surse de impurificare pentru oțelul de rulment, elaborat în cuptor cu inducție de înaltă frecvență (cu creuzet de o capacitate de 10 kg), și pentru același oțel, elaborat în cuptor cu arc cu căptușeală acidă, de 0,5 tone capacitate la Institutul oțelului din Moscova și de asemenea în cuptor cu arc, dar cu căptușeală bazică, la uzina siderurgică „Elektrostali". Materialele refractare s-au marcat cu izotop Ca^{45} sub formă de $CaCO_3$ sau CaO, în proporție de aprox. 50 mc/tonă, iar incluziunile nemetalice s-au separat prin dizolvarea electrolitică a oțelului, în băi de sulfat feros.

Din aceste lucrări a reeșit că în medie, totalul incluziunilor nemetalice separate din oțelul de rulmenți variază între 0,02—0,04% din care s-au identificat :

— incluziuni provenite din refractarele de la turnarea în sifon : aprox. 9% din incluziunile totale (adică aprox. 0,001—0,002% față de oțel) ;

— incluziuni provenite din căptușeala refractară a oalei de turnare ; aprox. 18% din incluziunile totale (adică aprox. 0,0022—0,008% față de oțel) ;

— incluziuni provenite din creuzetul cuptorului : aproximativ 12% din incluziunile totale (adică aprox. 0,003%—0,004% față de oțel).

Cantitățile de materiale refractare marcate pentru aceste cercetări au fost de ordinul a 125 kg (pentru oala de turnare) și 500 kg refractare pentru podul de turnare.

Menționăm că marcarea refractarelor pentru oala de turnare s-a făcut într-o moară de laborator, pentru a asigura o bună omogenizare, iar apoi din acest material marcat s-a introdus la presarea cărămizilor, în cutia presei, numai un strat de 10 mm material marcat, restul cărămizilor fiind din material obișnuit. Astfel se explică de ce autorii au obținut incluziuni active numai în primele două șarje de turnare pe oala zidită cu aceste cărămizi, deci după primele două turnări s-a uzat cel puțin un strat de 10 mm din căptușeala oalei.

Alte lucrări ulterioare ale cercetătorilor sovietici (5) (6) fac o serie de precizări, din care reiese că de fapt conținutul în incluziuni nemetalice provenite din traseul de turnare al oțelului, ar fi mult mai mic, de ordinul a numai 1,5—4,6% din totalul incluziunilor nemetalice din oțel, — menționînd însă că aceasta depinde de tipul materialului ceramic-refractar utilizat.

Pe de altă parte, — din majoritatea literaturii recente de specialitate privind procesele siderurgice în general, se trage concluzia că opinia unanimă privind originea incluziunilor nemetalice din oțeluri constă în aceea că se consideră că incluziunile nemetalice grobe, macroscopice ar proveni atît din reacția oțelului cu materialul refractar (în cuptor și în timpul turnării) — cît și din antrenarea particulelor de zgură. Este cunoscut că aceste incluziuni grobe, macroscopice sînt una din cauzele cele mai frecvente ale rebuturilor.

O cercetare mai recentă publicată în literatura de specialitate este cea a cercetătorilor cehi Cadek, Myslivek, Mandl etc. (4) care au efectuat lucrări la Uzina Kl. Gottwald din Vitkovice.

Aceste cercetări s-au efectuat tot cu Ca^{45}, pe cantități mici de materiale refractare (aprox. 600 kg) pentru traseul de turnare, examinîndu-se apoi probe din 9 lingouri de oțel de cîte 365 kg/lingou, compoziția chimică a oțelului turnat fiind : 0,51%C, 0,77% Mn, 0,30% Si, 0,028% P, 0,022% S, 0,10% Cr. Separarea incluziunilor s-a făcut în acest caz prin trei metode : metoda Dickenson, metoda dizolvării electrolitice a oțelului și metoda clorurării.

Datele obținute prin această lucrare sînt relativ în concordanță, ca ordin de mărime, cu datele menționate anterior ale cercetătorilor sovietici din prima lucrare (3) și anume:

— cantitatea de incluziuni nemetalice totale separate din oțelul respectiv variază între 0,02—0,05%;

— incluziunile nemetalice provenite din coroziunea și eroziunea cărămizilor de șamotă de pe traseul de turnare variază între 12—19% din cantitatea totală de incluziuni (adică aprox. 0,002—0,01% față de oțel).

Autorii cehi apreciază însă că rezultatele obținute de ei (12%—19% din totalul incluziunilor) ar fi mult mai mari decît cele publicate de alți autori și consideră că aceasta se datorește metodelor diferite de separare a incluziunilor nemetalice din oțeluri, ceea ce apreciem că este just. Credem că autorii cehi se referă însă la datele publicate de cercetătorii sovietici în perioada 1955—1957, care apreciază că incluziunile din refractarele de pe traseul de turnare ar fi numai 1,5—4,6% din totalul incluziunilor nemetalice din oțeluri (5) (6). Însă constatăm că datele obținute de cehi (4) sînt apropiate de cele obținute de sovietici în primele lucrări (3), care au identificat din traseul de turnare (oală de turnare + sifon), incluziuni de ordinul a 20—30% din totalul incluziunilor nemetalice din oțel, astfel încît credem că mai curînd aceste cifre sînt apropiate de realitate. Ținînd seama însă și de complexitatea proceselor metalurgice și de numărul mare de factori care influențează impurificarea oțelului, — se pot considera toate datele obținute pînă în prezent de diverși cercetători ca fiind toate apropiate de realitate, corespunzînd însă la condiții tehnologice de lucru diferite de la caz la caz.

D. CERCETĂRI EXPERIMENTALE EFECTUATE ÎN 1961 ÎN R.P.R.

Stabilirea metodicei de cercetare. După cum am arătat mai sus (pct. C), — cercetările experimentale efectuate pînă în prezent în străinătate sînt caracterizate prin aceea că s-au efectuat la o scară relativ restrînsă, în laboratoare în cuptoare mici (capacitate 10—500 kg) sau în condiții de producție, însă la oțelării mici și în general la oțelării electrice și folosind cantități mici de material refractar marcat (500—600 kg), examinînd apoi un număr de aprox. 10—50 probe din oțelurile turnate pe aceste refractare marcate.

Pentru cercetările efectuate în 1961 în țara noastră, s-a ținut seama de solicitările uzinelor de a efectua experimentări direct în producție, în condiții industriale, fără a schimba nimic din procesul actual de producție, în scopul de a se obține date edificatoare privind sursele efective de impurificare.

Astfel, s-a stabilit să se marcheze cu izotopi cărămizile din zonele principale ale traseului de turnare, experimentîndu-se pentru o oțelărie: 2—3 rîne, toată căptușeala unei oale de turnare, 5—8 poduri de turnare. Din aceasta au rezultat cantități mari de material refractar (de ordinul a 20—25 tone pentru o oțelărie) care au trebuit marcate și, ținînd seama de faptul că la fabricile de refractare utilajele nu lucrează capsulat, a fost

necesar să se lucreze cu concentrații mici de izotop, pentru a nu dăuna sănătății muncitorilor.

Ținînd seama de datele din literatură (3) s-a ales ca o concentrație medie pentru marcare, activitatea a 40—50 mc/tonă, pentru toate produsele refractare care au trecut prin producția curentă.

Față de datele din literatură, care se referă numai la folosirea unui singur izotop — Ca^{45} — și marcarea pe rînd a fiecărei zone din traseul de turnare, — în cercetările noastre am urmărit simplificarea, pe cît posibil, a experimentărilor și în acest scop am folosit mai mulți izotopi cu radiație β (Ca^{55}, Tl^{204}, S^{35}) pentru marcarea diferitelor refractare, — ceea ce a permis experimentarea concomitentă a două sau trei zone marcate, reducînd foarte mult durata experimentărilor la uzină.

Metoda de cercetare stabilită pentru identificarea incluziunilor exogene care provin din refractarele de pe traseul de turnare implică următoarele faze :

a. — **marcarea cu izotopi β — activi** a materialelor refractare, în faza de pregătire a amestecului pentru fasonare. Concentrația izotopului folosit pentru cărămizile refractare nu a depășit 40—50 mc/tonă, pentru materialele refractare care au trecut prin tot ciclul tehnologic — ținînd seama că la concentrații mai mari trebuie luate măsuri speciale de protecție și decontaminare și este necesar să se lucreze cu utilaje capsulate, ceea ce nu este practic posibil în condițiile actuale de lucru din fabricile de refractare de la noi din țară.

Izotopii respectivi s-au folosit sub formă de soluții apoase și anume :

Ca^{45}	sub	formă	de	soluție	de	clorură de calciu
Tl^{204}	„	„	„	„	„	azotat de Tl
S^{35}	„	„	„	„	„	sulfat de calciu.

b. — **înzidirea refractarelor marcate** în diferite zone ale traseului de turnare (rină, oală de turnare, pod) și turnarea de șarje de oțeluri calmate pe aceste refractare marcate,

c. — **prelevarea de probe din șarjele de oțel** respective, prin decupare în faza de laminare și prelucrarea probelor necesare pentru electroliză,

d. — **dizolvarea electrolitică** a probelor de oțel și separarea incluziunilor nemetalice totale,

e. — **analiza și separarea radio-chimică** a elementelor marcate și stabilirea conținutului în incluziuni active al probei.

E. REZULTATE EXPERIMENTALE

În anul 1961 s-au efectuat experimentări în condiții industriale la o oțelărie Siemens-Martin (după metodica descrisă la punct D), determinînd incluziunile provenite din coroziunea refractarelor de pe traseul de turnare, pentru șarje de oțel calmat. Centralizînd rezultatele, pe zone,

au rezultat următoarele date privind contribuția fiecărei zone la impurificarea oțelului :

a. — **Materialele refractare din rină** impurifică în măsură relativ mare oțelul, respectiv, din totalul incluziunilor nemetalice provenite din traseul de turnare, — incluziunile din rină reprezintă 25—40 %, media fiind aproximativ 30 %.

b. — **Materialele refractare cu care este înzidită oala de turnare** impurifică oțelul în proporția cea mai mare, incluziunile nemetalice din această zonă atingînd 40—60 % din totalul incluziunilor de pe traseul de turnare. Se poate considera o medie de aproximativ 50 %.

c. — **Refractarele din podul de turnare** dau incluziuni de ordinul a 12—20 % din totalul incluziunilor de pe traseu.

d. — **Mortarele refractare** cu care se înzidesc zonele principale (rină, oală, pod) dau în medie incluziuni de ordinul 3—5 % față de totalul incluziunilor de pe traseul de turnare, însă pentru unele probe s-au obținut și incluziuni pînă la 20 %.

În general pentru toate zonele experimentale s-au obținut și valori care au depășit mult mediile de mai sus, însă, pentru majoritatea probelor reprezentative valorile s-au situat în limitele citate, fiind de același ordin de mărime. Valorile care depășesc valorile medii indică neomogenitatea repartiției incluziunilor în șarja de oțel în general și în lingoul de oțel în special.

F. CONCLUZII

Din analiza rezultatelor de detaliu obținute în prima etapă a cercetărilor, se pot trage următoarele concluzii :

1. — **Metoda de experimentare și identificare** cantitativă a incluziunilor, stabilită în cadrul cercetărilor din 1961 este corespunzătoare și adecvată scopului, fiind suficient de sensibilă pentru detectarea cantităților mici de incluziuni — (de ordinul a 0,0005—0,01 % față de oțel).

2. — **Marcarea cărămizilor refractare** s-a rezolvat industrial în condiții bune, întrucît s-a constatat prin măsurători o uniformitate suficient de bună a activității refractarelor marcate. De asemenea s-au obținut rezultate bune la folosirea izotopului Tl^{204}, — în afară de Ca^{45}, singurul folosit în acest scop pînă în prezent de cercetătorii străini. Folosirea izotopului Tl^{204} este chiar mai indicată în unele cazuri, întrucît Tl^{204} are o perioadă de înjumătățire mai mare decît Ca^{45}, astfel încît permite o examinare a probelor și după un timp mai îndelungat.

3. — **S-a identificat efectiv în oțeluri** prezența incluziunilor din refractarele de pe traseul de turnare, determinînd cantitativ contribuția fiecărei zone. Conținutul total de incluziuni nemetalice de pe traseul de turnare, în cazul experimentărilor noastre, — a variat în medie între 0,042—0,061%. Prezența în unele probe a unor cantități mai mari sau mai mici de incluziuni adică faptul că impurificarea, evident, nu este uniformă, deoarece în multe cazuri se datorește probabil mai mult erodării mecanice decît unui efect de coroziune propriu-zis.

Față de complexitatea problemei, prevedem continuarea cercetărilor în această direcție, — pe de o parte pentru stabilirea unor detalii metodice și pe de altă parte pentru extinderea experimentărilor în condiții de producție în scopul de a clarifica o serie de aspecte de detaliu — ca distribuția incluziunilor în lingouri, gradul de impurificare al oțelului în diferitele șarje de turnare ale unei oale etc.

Primită la redacție la data de 24 mai 1962.

ВЫЯВЛЕНИЕ ИСТОЧНИКОВ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ЭКЗОГЕННЫМИ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ ВКЛЮЧЕНИЯМИ СТАЛЕЙ, ВЫПЛАВЛЕННЫХ В МАРТЕНОВСКИХ ПЕЧАХ

РЕЗЮМЕ

С целью определения источников загрязнения сталей неметаллическими включениями авторы установили метод исследования, основанный на использовании радиоактивных изотопов. Так, были отмечены изотопами огнеупорные кирпичи, примененные для обмуровки основных зон разливки стали — литейный канал, литейный ковш и литейная плита — из плавок, полученных на указанном меченом огнеупоре были выделены электролитическим путем неметаллические включения, а затем, при помощи радиохимического анализа и сепарации были идентифицированы активные включения, проникшие из соответствующих меченых зон. Метод был испытан в промышленном масштабе на мартеновском сталелитейном заводе с применением системы комплексных отметок несколькими изотопами с β-излучением (Ca^{45}, Tl^{204}, S^{35}).

Таким путем было эффективно выявлено в сталях присутствие включений в зоне разливки, с количественным определением включений, поступающих из каждой зоны. Общее содержание металлических включений в зоне разливки изменялось в среднем в пределах 0,04—0,06%, в том числе включений из литейного канала приблизительно 25—30%, включений из разливочного ковша около 40—50%, а включений из литейной плиты приблизительно 12—20%. В основном была констатирована довольно значительная неоднородность распределения включений в стальной плавке. Установленный метод экспериментирования и идентификации достаточно чувствителен для распознавания малых количеств включений (порядка 0,0005—0,0001%) в стали.

IDENTIFICATION DES SOURCES D'IMPURIFICATION PAR DES INCLUSIONS NON MÉTALLIQUES EXOGÈNES DES ACIERS ÉLABORÉS DANS LES FOURS SIEMENS-MARTIN

RÉSUMÉ

Afin d'identifier la provenance des inclusions non métalliques dans les aciers, les auteurs ont conçu une méthode fondée sur l'utilisation des isotopes radioactifs. Ainsi, ils ont marqué avec des isotopes les produits réfractaires utilisés sur le trajet de coulée de l'acier — c'est-à-dire les réfractaires de la gouttière, du pot et du pont de coulée — et ils ont séparé par électrolyse les inclusions non métalliques des épreuves d'aciers provenues des charges coulées sur ces produits réfractaires marqués. Ensuite, par analyse et séparation radiochimique on a déterminé les quantités d'inclusions non métalliques provenant des zones respectives, marquées. Cette méthode a été expérimentée industriellement dans une aciérie Siemens-Martin en utilisant un système de marquage complexe avec plusieurs isotopes à radiation β (Ca^{45}, Tl^{204}, S^{35}).

Cette méthode a permis d'identifier effectivement la présence d'inclusions non métalliques provenant du tracé de coulée de l'acier et de déterminer quantitativement les inclusions fournies par chaque zone de matériel réfractaire. La teneur totale en inclusions non métalliques recueillies sur le trajet de coulée a varié pour les expériences ci-dessus, en moyenne, entre 0,04—0,06 %, — à savoir, provenant de la gouttière environ 23—30 %, du pot de coulée environ 40—50 % et du pont de coulée env. 12—20 %. On a constaté, en général, une assez grande inhomogénéité et dispersion de la répartition des inclusions dans la charge d'acier. La méthode d'expérimentation et d'identification des inclusions établie par les auteurs est suffisamment sensible pour permettre de déceler de faibles quantités d'inclusions non métalliques, de l'ordre de 0,0005—0,0001 % par rapport à l'acier.

BIBLIOGRAFIE

1. A. M. Samarin, *Emploi des isotopes radioactifs artificiels pour l'étude des processus d'élaboration de l'acier et de la fonte*, Conf. Geneva, *15* (1955).
2. I. S. Kulikov, I. A. Popov, *Folosirea izotopilor radioactivi în metalurgie*, Moscova, 1956 (trad. I.D.T., 1957).
3. A. V. Grigorian, A. M. Samarin, *Stabilirea surselor de impurificare a oțelului de rulmenți cu incluziuni nemetalice, cu ajutorul izotopilor radioactivi de calciu*, Izvestii Acad. Nauk, *3* (1954).
4. G. Cadek, T. My Slivec, M. Mandl, J. Vrsek, J. Fiala, *Tracing non-metallic Inclusions in Steel with radioactive Calcium*. Iron and Coal, January, *13* (1961).
5. A. M. Samarin, E. S. Kalinnikov, *Folosirea izotopilor radioactivi în metalurgie*, Metallurghizdat, Moscova, 1955.
6. M. K. Skulskii, G. Podolski, *Folosirea izotopilor radioactivi în metalurgia feroasă*, Conf. tehnico-științifică, Celiabinsk, 1957.
7. M. Baeyertz, *Non-metallic Inclusions in Steel*. Chicago, 1947.

PRODUCEREA FEROMANGANULUI AFINAT DIN MINEREURI SĂRACE ŞI FOSFOROASE PRIN ALUMINOTERMIA ZGURII MANGANOASE LICHIDE

DE

I. TRIPŞA

Ţara noastră dispune de importante rezerve de minereu de mangan, dar cea mai mare parte din acestea au un conţinut mic de mangan (sub 25%) şi conţinuturi mari de fier, fosfor şi siliciu. Din această cauză, metodele tehnologice clasice nu pot fi folosite la prelucrarea lor.

Cercetările efectuate [1], [2], [3], [4] au demonstrat că cea mai bună şi economică preparare a minereurilor noastre de mangan este prepararea pirometalurgică, adică prereducerea parţială a lor în scopul îndepărtării fierului şi fosforului sub forma unei fonte fosforoase şi manganoase. Ca produs principal al prelucrării pirometalurgice se obţine o zgură manganoasă şi silicioasă corespunzătoare producerii feromanganului neafinat şi silicomanganului de calitate. În ultimele lucrări ale Institutului de cercetări metalurgice s-a dovedit că este mai economic să se efectueze prepararea pirometalurgică a minereului de mangan în cuptoare rotative bazice încălzite cu gaz metan ars în aer preîncălzit. În continuare, minereul artificial obţinut în stare topită se introduce într-un cuptor electric în care se produce feromangan neafinat sau silicomangan cu 14% Si. Aceste aliaje sînt corespunzătoare pentru dezoxidarea oţelului, dar nu corespund pentru alierea cu mangan a acestuia.

Creşterea producţiei de oţel aliat în următorii ani în ţara noastră face necesară şi producerea unui feromangan afinat, adică cu conţinut cît mai redus de carbon. În prezent, acest feromangan se produce pe plan mondial prin electrosilicotermie, adică reducînd minereuri bogate de mangan (48% Mn) în cuptoare electrice, folosind drept reducător un silicomangan bogat în siliciu (cu peste 20% Si) [5], [6], [7]. Metoda clasică nu poate fi folosită decît dacă se dispune de minereuri bogate în mangan şi de silicomanganul bogat în siliciu. Într-adevăr, pentru a obţine un feromangan cu conţinutul de 1% C, este nevoie de un silicomangan cu cel puţin 20% Si. Pentru

producerea unui feromangan cu 0,5% C, silicomanganul trebuie să conţină minimum 27% Si; iar pentru 0,07% C în feromangan, silicomanganul trebuie să conţină peste 33% Si. Pe măsură ce creşte conţinutul de siliciu, producerea silicomanganului este mai dificilă şi mai costisitoare, consumul specific de energie electrică crescînd de cîteva ori.

Teoretic, la producerea feromanganului afinat s-ar putea folosi ca reducător şi aluminiu, dar pentru realizarea aluminotermiei clasice sînt necesare minereuri foarte bogate şi curate de mangan. Pentru a corespunde acestui proces, minereurile indigene de mangan trebuie supuse unei preparări prealabile. Astfel, minereurile de mangan din regiunea Suceava ar trebui supuse înaintea aluminotermiei unui complicat procedeu de prelucrare care constă din :

1. Obţinerea unei soluţii de sulfat de mangan prin dizolvarea minereului în soluţie de acid sulfuric;
2. Îndepărtarea din soluţie a fierului şi a altor impurităţi prin oxidare cu amoniac;
3. Filtrarea soluţiei;
4. Precipitarea carbonatului de mangan prin tratarea soluţiei cu carbonat de amoniu;
5. Filtrarea soluţiei;
6. Uscarea precipitatului;
7. Calcinarea carbonatului de mangan în două trepte, pentru obţinerea oxizilor de mangan cu 7% oxigen activ. Abia apoi urmează reducerea lor aluminotermică.

Procedeul este complicat, cere efectuarea unor importante investiţii (tot atît de mari ca şi cele necesare producerii manganului electrolitic) şi duce la o recuperare totală de mangan mai mică de 60%.

Prelucrarea pirometalurgică a minereurilor indigene de mangan în vederea producerii feromanganului neafinat s-a dovedit mai economică decît prelucrarea chimică; de aceea, este atrăgătoare ideea de a o folosi şi în cazul producerii feromanganului afinat. În calea realizării acestei idei stau însă greutăţi mari legate de conţinutul redus de mangan al minereului artificial produs prin pirometalurgie şi de modul de existenţă al manganului în acest minereu artificial. Într-adevăr, minereul artificial conţine 22% Mn aflat sub formă de silicat de mangan.

Încă acum 100 de ani, punînd bazele procesului de reducere metalotermică, academicianul Beketov arăta că este necesar să se asigure prin reacţie acoperirea întregului necesar de căldură al procesului. Această idee a căpătat o expresie cantitativă în regula lui Jemciujnîi care arată că pentru realizarea unui proces metalotermic, este necesar să se asigure minimum 550 calorii pentru fiecare gram de încărcătură. Ca urmare, se ştie că prin aluminotermie pot fi reduse doar minereurile de mangan care conţin oxizi superiori ai acestuia. Într-adevăr, reacţiile de reducere a oxizilor de mangan au următoarele efecte termice unitare :

$$3\ MnO_2 + 4\ Al = 3\ Mn + 2\ Al_2O_3;\quad q = \frac{417\,600}{369} = 1\,132\ \text{cal/g},$$

$$3\ Mn_3O_4 + 8\ Al = 9\ Mn + 4\ Al_2O_3;\quad q = \frac{563\,700}{903} = 624\ cal/g,$$

$$3\ MnO + 2\ Al = 3\ Mn + Al_2O_3;\quad q = \frac{122\,500}{267} = 458\ cal/g.$$

Ultima reacție nu poate, prin urmare, asigura efectuarea procesului aluminotermic.

În cazul minereului artificial, termicitatea procesului este și mai scăzută decît a ultimei reacții de mai sus, deoarece manganul se găsește sub formă de silicat de mangan, a cărui greutate moleculară este mai mare, iar disocierea lui este endotermă;

$$MnSiO_3 = MnO + SiO_2;\ \Delta H = 3\,000\ cal.$$

În acest caz, efectul termic unitar se reduce la

$$3\ MnSiO_3 + 2\ Al = 3\ Mn + Al_2O_3 + SiO_2;\ q = \frac{113\,500}{447} = 254\ cal/g.$$

Ținînd seama că în minereul artificial silicatul de mangan reprezintă doar aproximativ 50%, valoarea efectului termic unitar se va înjumătăți. Această valoare scade și mai mult datorită necesității de a face mari adaosuri de var pentru legarea întregii cantități de silică. Într-adevăr, adaosul de var la aluminotermia clasică reprezintă în jurul a 10% din cantitatea de aluminiu folosită, în timp ce la aluminotermia minereului artificial acest adaus este de 4—5 ori mai mare decît cantitatea de aluminiu. Prin urmare, pentru încălzirea varului pînă la temperaturile procesului se consumă în cel de-al doilea caz de 40—50 ori mai multă căldură.

În cele din urmă, se poate aprecia termicitatea aluminotermiei minereului artificial de mangan la sub 120 cal/g valoare mult prea mică față de cea indicată de regula lui Jemciujnîi. În concluzie, aluminotermia minereului artificial de mangan prin metoda obișnuită nu poate fi realizată. Singura posibilitate de a rezolva această problemă constă din acoperirea necesarului de căldură al procesului din alte surse. Acestea ar putea fi: 1) căldura fizică a minereului artificial, care se obține din procesul de preparare pirometalurgică în stare topită, și 2) căldura furnizată de flacăra de gaz metan ars în aer preîncălzit.

Pentru a realiza practic acest proces aluminotermic, este necesară menținerea suficient de îndelungată (aproximativ o oră) a temperaturii de 1450°C pentru a se decanta feromanganul din zgură. Această temperatură este cu aproximativ 180°C mai mare decît temperatura de topire a feromanganului cu peste 60% Mn și cu aproximativ 250°C mai mare decît temperatura de topire a zgurilor din silicați de calciu și mangan. Temperatura arătată este corespunzătoare și pentru desfășurarea reacției aluminotermice de reducere a silicatului de mangan cu o viteză suficient de mare pentru ca întreaga cantitate de mangan redus să treacă în aliaj în curs de o oră.

Realizarea procesului aluminotermic la această temperatură, mai mică cu cca. 600°C decît temperatura procesului aluminotermic obișnuit,

permite să se evite în cea mai mare parte pierderea manganului prin volatilizare, care la procesul obișnuit poate căpăta valori chiar mai mari de 20 %.

Pornind de la aceste considerațiuni teoretice, pare rațională încercarea de a produce feromangan afinat prin aluminotermia minereului artificial în stare topită, adică așa cum se obține acesta din operația de preparare pirometalurgică. Agregatul corespunzător acestui proces poate fi cuptorul rotativ bazic încălzit cu gaz metan ars în aer preîncălzit, adică același tip de cuptor ca și cel în care se realizează prepararea pirometalurgică a minereului brut.

Pentru a verifica din punct de vedere termotehnic posibilitatea realizării acestui proces, s-a întocmit următorul bilanț termic simplificat al procesului.

Calculul se efectuează pentru 100 kg de minereu artificial cu 20 % Mn, introdus în cuptor cu temperatura de 1 300°C. Pentru a ridica bazicitatea acestei zguri pînă la 1,3 se introduce în cuptor 50 kg var ; iar pentru reducere se folosește 7 kg Al. Se obține 21 kg feromangan cu 75 % Mn și 130 kg zgură.

A. CONSUMUL DE CĂLDURĂ

a) Căldura evacuată cu feromanganul la 1450°C ;

$$21 \times 0{,}1 \times 1450 = 3090 \text{ kcal.}$$

b) Căldura evacuată cu zgura la 1450°C :

$$130 \times 0{,}286 \times 1450 = 54\,700 \text{ kcal.}$$

Pierderile de căldură prin pereți prezintă 20 % din suma căldurilor de la punctele *a* și *b*.

Consumul total de căldură va fi

$$\frac{3\,090 + 54\,700}{0{,}8} = 72\,400 \text{ kcal.}$$

B. SURSE DE CĂLDURĂ

a) Căldura adusă de minereul artificial

$$100 \times 0{,}286 \times 1\,300 = 37\,200 \text{ kcal.}$$

b) Reacția aluminotermică (recuperarea manganului 80 %)

$$\frac{20 \times 0{,}8 \times 113\,500}{3 \times 55} = 11\,000 \text{ kcal.}$$

c) Căldura formării silicatului de calciu (varul conține 90 % CaO) :

$$50 \times 0{,}9 \frac{21\,750}{56} = 17\,500 \text{ kcal.}$$

d) Căldura cedată de la flacăra cuptorului (prin diferență);

$$72\,400 - (37\,200 + 11\,000 + 17\,500) = 72\,400 - 65\,700 = 6\,700 \text{ kcal.}$$

Avînd în vedere faptul că această cantitate de căldură este mai mică decît pierderea de căldură prin pereții cuptorului (14 480 kcal) rezultă că flacăra de metan este necesară doar pentru menținerea temperaturii aliajului și zgurii la nivelul 1 450°C timp de o oră, ceea ce din punct de vedere termotehnic este ușor de realizat.

Folosirea cuptorului rotativ pentru realizarea procesului propus este necesară și pentru asigurarea contactului dintre reducător și oxizii reduși, problemă de o deosebită importanță în aluminotermie. La procesele aluminotermice clasice, acest contact se asigură prin măcinarea fină a materialelor și prin amestecarea îndelungată a încărcăturii înaintea procesului de reducere. În cazul studiat, contactul dintre substanțele care reacționează se realizează cu mai multă greutate, pentru că cele două lichide — zgura și aluminiu nu sînt miscibile, ci se separă în două faze distincte. Folosirea cuptorului rotativ are avantajul că duce la îmbunătățirea contactului dintre cele două faze lichide, ceea ce asigură îmbunătățirea recuperării manganului.

Încercările experimentale efectuate *) în creuzete, în oale și în cuptoraşe de laborator au confirmat posibilitatea principială a realizării aluminotermiei minereului artificial de mangan în stare topită. Ele au dovedit, de asemenea, greutatea realizării unui contact suficient de intim între reducător și minereul topit, deși s-au încercat cîteva variante de lucru : turnarea minereului artificial topit peste amestecul de pulbere de aluminiu și var, turnarea lui peste aluminiu topit, amestecarea topiturii cu bare de aluminiu, aruncarea amestecului de pulbere de aluminiu și var pe jetul de minereu artificial topit etc.

Aceste încercări au dovedit că este imposibil să se mențină temperatura necesară reacțiilor și decantării feromanganului, cînd procesul se realizează în afara cuptorului. Ca urmare, s-a trecut la încercarea de a realiza acest proces în cuptor rotativ, realizîndu-se un număr de șarje cu încărcătura din 120—150 kg minereu artificial, 65—97 kg var, 13—19 kg aluminiu și 5—9 kg fluorină. Compoziția chimică a minereului artificial folosit a fost : 24,43 % MnO ; 2,57 % FeO ; 45 % SiO_2 ; 8,5 % CaO ; 2 % MgO ; 10,2 % Al_2O_3 și 0,05 % P_2O_5.

S-a obținut un aliaj cu compoziția : 0,04—0,07%C ; 0,058—0,100%P ; 0,004—0,005 % S și 73,67—89,46 % Mn + Si.

De remarcat este faptul că s-a lucrat cu un minereu artificial mai sărac în mangan, decît se presupune că s-ar putea lucra în viitor. Aceasta a dus la îngreunarea condițiilor de lucru, deși procesul a decurs în condiții relativ bune. Creșterea bazicității zgurii finale a dus la îmbunătățirea procesului.

În concluzie, se consideră dovedită posibilitatea principială a obținerii feromanganului afinat (cu conținuturi foarte mici de carbon de

*) La realizarea părții experimentale a lucrării au participat tov. ing Gh. Stănciulescu și Gh. Cramer de la Institutul de cercetări metalurgice.

ordinul 0,05—0,07 %) prin aluminotermia minereului artificial topit, obținut din minereuri sărace de mangan prin preparare pirometalurgică. Acest proces prezintă și avantajul unui consum mai mic cu peste 25 % de aluminiu față de aluminotermia clasică, ceea ce se datorește faptului că manganul trebuie redus din silicat și nu din oxizi superiori, iar în silicat manganul este legat cu o cantitate de oxigen mai mică cu 25 %, decît în Mn_3O_4.

Folosirea pentru realizarea acestui proces a cuptorului rotativ bazic încălzit cu gaz metan ars în aer preîncălzit corespunde atît din punct de vedere tehnologic cît și termotehnic.

Primită la redacție la data de 14 mai 1962.

BIBLIOGRAFIE

1. A. RAU ș.a., *Problema fabricării feromanganului.* Studii și cercetări de mecanică și metalurgie, **II** (1951).
2. A. RAU, *Fabricarea feromanganului.* I.D.T., București, 1955.
3. GH. STĂNCIULESCU ș.a., *Posibilități de fabricare a feromanganului și silicomanganului din minereuri sărace.* Cercetări metalur., *1* (1958).
4. — *Studii în legătură cu fabricarea feromanganului de calitate din minereuri de mangan sărace și fosforoase.* Cercetări metalur., *2* (1960).
5. П. В. ЕЛЮТИН и др., *Производство ферросплавов* (*электрометаллургия*), Ed. a II-a, Металлургиздат, Москва, 1957.
6. A. H. SULLY, *Manganese.* Butterworths scientific publications, London, 1955.
7. I. TRIPȘA, *Curs de metalurgia feroaliajelor.* Ed. didactică și pedagogică, București, 1961.

SESIUNEA ȘTIINȚIFICĂ A CADRELOR DIDACTICE DIN INSTITUTUL POLITEHNIC CLUJ

În zilele de 17 și 18 februarie 1962 a avut loc cea de-a 5-a sesiune științifică a cadrelor didactice de la Institutul politehnic din Cluj. Comunicările au fost grupate în 6 secții : științe sociale, construcții, tehnologia construcției de mașini, tehnologia prelucrării la cald și fizica metalelor, matematici și educația fizică.

În secția „Tehnologia prelucrării metalelor la cald și fizica metalelor", la ale cărei lucrări se referă prezenta notă, au fost prezentate o serie de comunicări, dintre care se menționează :

1. *Despre unele proprietăți electrice și magnetice ale unor semiconductori pe bază de cromiți* (colectiv L. Stănescu). S-a prezentat tehnologia preparării unor semiconductori pe bază de cromiți, unele proprietăți magnetice și variația rezistivității electrice în funcție de temperatură.

2. *În legătură cu matrițarea pieselor cu ramificație* (I. Drăgan). S-a studiat curgerea metalului în bavură și în ramificație și s-au stabilit relații pentru determinarea lungimii ramificației (vezi și articolul din revista Metalurgia și construcții de mașini nr. 6, 1961).

3. *Unele probleme privind încălzirea semifabricatelor din oțel rapid în vederea forjării lor* (colectiv V. Moldovan). Lucrarea a stabilit unele concluzii tehnologice fundamentate pe studiul forjabilității și al variației structurii semifabricatelor din oțel rapid RW18. Pornind de la faptul că structura semifabricatelor care au suferit o deformare anterioară este diferită de cea a lingoului, s-a ajuns la concluzia că barele pînă la Ø 50 mm pot fi încălzite pentru forjare, fără trepte. Avînd în vedere că oțelul rapid prezintă inerție mare în ceea ce privește creșterea grăunților prin ridicarea temperaturii, s-a conchis că în loc de intervalul 920—1140°C, cît prevede standardul, deformarea se poate face în intervalul 900—1200°C, fără a se diminua calitățile materialului.

Studiindu-se influența dizolvării carburilor și a îmbogățirii austenitei în elemente de aliere asupra plasticității oțelului rapid, s-a stabilit că cele două fenomene au acțiune contrară și aproape se echilibrează și ca urmare este posibilă ridicarea limitei superioare a intervalului de temperatură în care se efectuează forjarea.

4. *Asupra pulverizării metalelor și aliajelor cu jeturi multiple de apă* (colectiv V. Nicolae). Comunicarea se referă la obținerea materiei prime, adică a diverselor pulberi metalice, printr-un procedeu propus și experimentat de colectiv, pentru prima dată în țară încă din anul 1959. Procedeul se deosebește radical de procedeele clasice atît prin înlăturarea diuzei speciale de pulverizare, cît și prin eliminarea instalațiilor anexe ca : pompe, compresoare, discuri cu palete etc. Prin înlăturarea diuzei este posibilă pulverizarea metalelor și aliajelor cu puncte înalte de fuziune. Pulberile obținute s-au dovedit utilizabile în multe domenii atît datorită formei

particulelor cît și granulometriei. Cercetările efectuate pînă în prezent au condus la rezultate pozitive în fabricarea filtrelor, fabricarea electrozilor de sudură cu pulberi de fero-aliaje în masă, fabricarea pulberilor de fier prin pulverizarea fontei lichide urmată de o reducere și decarburare concomitentă, pulberi de oțel inoxidabil etc.

Rezolvarea menționată completează seria de procese perfectate anterior de acest colectiv de cercetare, cu privire la elaborarea pulberilor metalice, și anume : măcinarea mecanică în moara cu vîrtej de tip original, reducerea oxizilor de fier de la laminare în mediu de gaz metan și în alte medii reducătoare și recuperarea deșeurilor de oțel de rulmenți.

5. *Studiul decarburării intensive a pulberelor din oțel de rulmenți și considerații tehnico-economice comparative* (colectiv Al. Domșa). Reducerea și decarburarea intensivă a pulberilor feroase bogate în carbon (pulberi din oțel de rulmenți, fontă pulverizată din fază lichidă, pulberi de oxizi parțial reduși cu gaz metan) efectuate prin recoacere în atmosferă proprie de $CO+CO_2$ se realizează pe baza prezenței în încărcătură a carbonului și oxigenului într-un raport stochiometric determinat. În comunicarea prezentată asupra acestei probleme autorii constată că raportul respectiv nu poate fi corect determinat pe baza reacției menționate în unele publicații

$$10\,Fe_3C + 3\,Fe_3O_4 \rightarrow 39Fe + 8\,CO + 2CO_2,$$

ci prin determinarea experimentală a parametrului $\frac{O}{C} = R$ al gazelor din cuptor în funcție de temperatura de regim și de caracteristicile constructive ale cuptorului de recoacere. Pe baza acestor considerente, autorii au stabilit ecuația generală a proporției optime de amestec a încărcăturii și au construit o monogramă pentru rezolvarea ei rapidă în orice variante ivite în practică.

6. *Utilizarea reacțiilor termochimice a unor pulberi de fier insuflate în flacăra oxiacetilenică la tăierea fontelor* (colectiv Al. Domșa). În această comunicare au fost prezentate problemele teoretice și practice pentru elaborarea unui proces tehnologic economic de tăiere a semifabricatelor turnate din fontă cenușie.

În acest scop s-a executat și experimentat un nou utilaj prototip, care pe lîngă flacăra oxiacetilenică permite insuflarea în secțiunea de tăiere a pulberii de fier. S-a stabilit, de asemenea, pe bază experimentală, compoziția chimică și caracteristicile principale ale pulberii de fier utilizată pentru tăiere.

Primele rezultate de tăiere efectuate pe epruvete din fontă cu diametrul pînă la 50 mm, permit extinderea procedeului la piese din fontă cu grosimi de perete mai mari, precum și la tăierea oțelurilor inoxidabile, refractare, neferoaselor, betonului etc.

7. *Contribuții la studiul și dozarea granulometrică a pulberilor sub domeniul de sortare al sitelor* (colectiv A. Palfalvi). S-a studiat aplicarea unor metode bazate pe principiul sedimentării, la determinarea repartiției granulometrice a pulberilor fine de carbură de wolfram și de fier. S-au prezentat comparativ rezultatele obținute prin metodele : Figurovski, Wigner și cea a conurilor clasoare. Prin aplicarea primelor două metode se obțin rezultate reale, metodele fiind aplicabile la pulberi sub 5 microni, iar metoda conurilor clasoare este recomandată de autori la granulații între 15—50 microni. În continuare, au fost expuse rezultatele obținute în urma aplicării acestor metode la elaborarea unui proces tehnologic îmbunătățit necesar uzinelor Ind. Sîrmei Cîmpia Turzii, pentru fabricarea filierelor din carbură de wolfram recuperată. Filierele astfel obținute au întrunit parametrii de exploatare comparabili cu filierele din import.

Același colectiv a prezentat și realizările obținute în elaborarea unor piese de mașini din pulberi metalice.

8. *Contribuții la elaborarea de materiale antifricțiune poroase sinterizate din pulberi fier-grafit* (colectiv Al. Domșa). Folosind pulbere de fier redus din pojghițele de oxizi de la laminoare,

s-a studiat influența factorilor tehnologici asupra proprietăților materialelor, variației dimensiunilor pieselor și asupra formării structurii. Pe baza rezultatelor obținute s-a stabilit tehnologia optimă pentru pulberile produse curent în laboratorul de metalurgia pulberilor de la Institutul politehnic din Cluj. Regimul de presare și sinterizare optim ca și caracteristicile corespunzătoare ale pulberii, au făcut posibilă realizarea de lagăre poroase autolubrifiante, cu porozitate mare, duritate și rezistență corespunzătoare și structură perlitică cu grafit liber, fără formare de cementită liberă.

În urma încercării lagărelor în uzine în condiții grele de funcționare (benzi transportoare de ciment, combine) și în laborator pe o mașină de încercat la uzură, au fost confirmate concluziile anterioare în ce privește pulberea, compoziția și regimul tehnologic, delimitîndu-se domeniul de utilizare al acestor lagăre prin capacitatea de încărcare și viteza de alunecare. S-a stabilit, de asemenea, variația coeficientului de frecare în funcție de încărcarea specifică.

9. *Asupra materialelor antifricțiune sinterizate fier-cupru-grafit* (colectiv Al. Domșa). Autorii au stabilit caracteristicile fizico-mecanice ale acestor materiale, tehnologia de fabricație și comportarea lor în exploatare. Concluziile au arătat influența favorabilă a cuprului în ceea ce privește rezistența materialului, compactitatea lui și comportarea pieselor la încercări de uzură și în exploatare ca piese de antifricțiune la mașinile textile.

Influența cuprului asupra formării unei structuri perlitice complexe, deosebit de fină și lipsită de cementită secundară, a fost studiată anterior, rezultatele obținute fiind comunicate în sesiunea din 1960. Atunci au fost expuse considerațiile teoretice în legătură cu formarea structurilor și acțiunea cuprului asupra difuziunii carbonului în $Fe\gamma$. Principiile expuse atunci au primit o nouă confirmare prin rezultatele prezentate la sesiunea la care se referă prezenta notă.

Majoritatea comunicărilor făcute s-au remarcat prin faptul că au reușit să îmbine în mod armonios aspectele științifice cu aspectele practice. Subiectele tratate sînt legate direct de cerințele practicii industriale, iar modul cum au fost tratate face posibilă în multe cazuri aplicarea imediată a rezultatelor obținute, contribuind astfel la ridicarea nivelului tehnic al practicii noastre industriale.

De o deosebită atenție din partea participanților la sesiune s-au bucurat lucrările din domeniul metalurgiei pulberilor, atît datorită modului de abordare și rezolvare a problemelor cît și datorită importanței practice a rezultatelor obținute.

Fiecare din aceste lucrări este bine definită și conturată, însă în același timp are meritul de a contribui împreună cu celelalte la rezolvarea unor probleme mai mari, la reliefarea unei linii de gîndire în domeniul metalurgiei pulberilor. Se poate afirma cu satisfacție că colectivul care lucrează în metalurgia pulberilor din Institutul politehnic Cluj și-a cîștigat reputația unei școli românești în acest domeniu, ceea ce are o mare importanță pentru industria noastră în plină dezvoltare.

Tr. Dumitrescu

* * * *Agglomeration*, edited by William A. Knepper (Aglomerarea, editat de William A. Knepper). *Interscience publishers*, New *York,—London, 1962, 1109 p.*

Cercetarea unui număr de 36 lucrări privind problemele aglomerării într-o singură carte reprezintă o realizare valoroasă şi necesară marelui număr de specialişti cărora le este adresată această lucrare.

Conţinutul acestui volum reprezintă prima încercare de a cuprinde împreună date tehnice şi teoretice recente, rezultate în urma unor preocupări intense efectuate în S.U.A. şi ţările apusene pentru a lămuri fenomenele legate de fabricarea aglomeratelor şi peletelor din minereuri de fier foarte diferite între ele ca proveniențe.

Unii autori pun accent în interpretarea rezultatelor lor pe date obţinute în acest domeniu de ştiinţa şi industria sovietică, ce trebuie să atingă într-un scurt interval de timp cea mai ridicată producţie de aglomerate din lume.

La simposionul internaţional ţinut la Filadelfia în luna aprilie 1961, au participat 550 delegaţi oficiali din 21 de ţări. Lucrările au fost prezentate de autori sub o formă rezumativă.

Deşi lucrările prezentate la simposion acoperă cu precădere problemele legate de industria siderurgică în sectorul respectiv, însă printre acestea şi mai ales la începutul volumului sînt prezentate lucrări de peletizare şi aglomerare de un alt specific decît cel siderurgic dar care folosesc procese tehnologice asemănătoare. Concluziile teoretice şi practice rezultate din partea experimentală ale acestor lucrări pot fi aplicate şi în aglomerarea oxizilor şi minereurilor de fier.

În prezentarea unora din lucrările mai generale ale volumului recenzat vom căuta să reliefăm mai ales pe acelea care prezintă interes pentru siderurgie.

Astfel, în lucrarea *Peletizarea în industria cimentului* de Y. R. Tony, se constată că compoziţia mineralogică a amestecurilor brute exercită o profundă influenţă asupra stării granulelor după uscare. Granulele, au fost supuse la încercări de rezistenţă la comprimare şi uzură, factori foarte importanţi în comportarea lor pe scară industrială, în funcţie mai ales de influenţa unor adaosuri chimice.

S-a folosit raţional analiza termodiferenţială pentru identificarea cauzelor unor fenomene ce au loc în timpul granulării amestecului brut.

Se descriu fenomenele ce au loc şi la fabricarea peletelor pentru producţie.

În lucrarea *Microstructura în brichetarea fără liant* de O. G. Ingels se trec în revistă cercetările teoretice şi experimentale anterioare, bazate pe originea forţelor de adeziune în brichete a lignitului fără liant.

Metodele tehnice cele mai recente permit examinarea în detaliu a porozităţii brichetelor şi a microstructurii porilor. Se studiază plasticitatea, ca factor de bază în brichetarea ligniţilor,

precum şi deformaţia grăunţilor individuali şi formarea de goluri intergranulare sub presiunile de brichetare.

Rezultatele cercetărilor făcute sînt interesante, ipotezele folosite putînd fi justificative şi oportune pentru consolidarea prin presare a diverşi combustibili pulverulenţi, compuşi organici cristalini, metale, săruri anorganice, oxizi metalici, produse ceramice cu conţinut de argilă ş.a.

Reţine atenţia lucrarea *Compactizarea şi sinterizarea pulberilor metalice fără aplicarea presiunii* de Henry H. Hausner.

În ultimii ani au apărut sau sînt în curs de desfăşurare metode în care nu se aplică nici o presiune pentru compactizare.

Lucrarea tratează în paralel, pentru masele de pulberi metalice aglomerate fără presiune şi prin presiune, condiţiile de deformare sau nedeformare a particulelor, precum şi prezenţa sau absenţa eforturilor şi a eforturilor suplimentare care se nasc la compresiunea particulelor, diferenţierile între tipurile de contact între particule, tipurile de porozităţi, orientarea particulelor şi golurilor etc.

O atenţie specială se acordă distribuţiei mărimii particulelor, pe baza studierii diferitelor tipuri de curbe de distribuţie.

Dintre toate metodele de împachetare fără presiune se pare că rezultatele cele mai bune le dă metoda vibratoare, prin faptul că dă posibilitatea particulelor de pulberi ca în timpul vibrării să se mişte practic în spaţiu în toate direcţiile astfel ca prin frecările şi atingerile cu celelalte particule să se obţină o densitate medie foarte avansată a aglomeratului final.

Pentru problemele de aglomerare propriu-zise prezintă importanţă lucrarea *Evaluări asupra proprietăţilor dolomitei în legătură cu gradul de aglomerare a autofondantului* de R.A. Limons şi H. M. Kraner.

Tendinţa tot mai pronunţată în procesele siderurgice de a folosi în furnale minereuri autofondante sau să se producă aglomerate de acelaşi fel, pentru multiplele avantaje în buna desfăşurare a reacţiilor şi a creşterii productivităţii a determinat şi pe autorii în cauză să analizeze comportarea în aglomerat a dolomitei, un fondant de mare perspectivă.

Încercările au arătat că granulometria cristalelor de dolomită are o influenţă majoră asupra sinterizării pe bandă şi a rezistenţei aglomeratului.

În lucrarea *Contribuţii inginereşti la tehnica nouă privind aglomerarea minereului de fier* de M. J. Greaves şi Allan English se analizează introducerea unor metode de aglomerare a minereurilor de fier bazate pe obţinerea unei mari diversităţi de condiţiuni de operaţii. Sînt analizate în amănunt problemele de automatizare aplicate procesului de aglomerare şi peletizare, aceasta cu atît mai mult cu cît se subliniază că spre deosebire de cele cunoscute de noi din literatura de specialitate producţia de aglomerat nu va creşte prea mult în perioadele ce vor urma.

Se menţionează că în S.U.A. după 5 ani de creştere comercială, producţia curentă a capacităţii peletizării este de aproape 15 mil. tone şi se aşteaptă ca în decursul următorilor 2—3 ani să atingă 25 mil. tone.

Producţia de pelete se întrevede să fie în anul 1970 de 40 mil. tone deci aproape dublu faţă de producţia de pelete din ultimii 10 ani.

Părerea noastră este că cu tot avantajul aparent al peletizării aglomeratul autofondant va constitui factorul de bază al încărcăturii furnalului.

La fel de interesantă este lucrarea *Comparaţii între aglomeratul aprins obişnuit, cu aer cald sau combustibil mixt* de H. Rausch şi F. Cappel.

Este cunoscută preocuparea susţinută pentru scăderea procentului de cocs din încărcătura aglomeratului. De aceea, devin importante şi actuale procedeele de aglomerare a minereurilor de fier în care un procent oarecare de combustibil solid din punct de vedere

caloric este înlocuit cu gaz fierbinte. În procedeul „mixt", combustibilul gazos sau lichid este ars cu un excedent de aer într-o hotă de ardere dispusă deasupra mașinii de aglomerare.

Între altele este cunoscut procedeul în care se utilizează aerul cald ca înlocuitor al gazului de combustie.

Aceste procedee diferă din punct de vedere metalurgic de procedeul de aglomerare obișnuit. S-a ajuns la concluzia că se poate diminua necesarul total de căldură cu 10—15%.

În timpul acestor încercări s-a reușit pentru prima dată a se utiliza aer cald la o temperatură ajungînd la 800°C.

În *Bazele studiului aglomerării* de R. F. Jenings și A. Grieve se atrage atenția asupra necesității obținerii unor proporții exacte ale constituenților din amestec, insistînd în același timp să se examineze diversele părți ale instalațiilor, inclusiv recepția materiei prime și descărcarea aglomeratului rece.

Se subliniază că în mod normal dacă combustia a fost completă, patul de aglomerare trebuie să se răcească pe banda transportoare sub 150°C. Se dă ca exemplu U.R.S.S., care la unele întreprinderi efectuează încărcătura aglomeratului cald direct în furnal.

Este de remarcat lucrarea *Zona de combustie în procesele de aglomerare a minereului de fier* de R. Schulter și G. Bitsianes.

Se arată că modul în care înaintează zona de combustie prin masa de aglomerare de sus în jos reprezintă factorul preponderent în procesul aglomerării. Această zonă este inima procesului. În condiții puternic localizate, particulele fine de combustibil se aprind și oxidîndu-se spontan, produc o concentrație intensă de energie calorică. Temperatura de 1400°C rezultată poate promova schimbul chimic necesar, obligînd operația de sinterizare. Autorii consideră că informațiile privind zona de combustie în procesul de aglomerare a oxizilor de fier sînt vagi și fragmentare. Tocmai de aceea s-a căutat a se face un studiu mai amplu în această direcție. S-a făcut și o analiză mineralogică a zonei aglomerate.

După autori, dacă conținutul de cocs crește, temperatura de aglomerare crește și ea crescînd potențialul de reducere și topire în zona de aglomerare, cocsul va arde cu un efect nedorit.

O serie de experiențe de laborator și pilot precum și rezultatele obținute privind procesul aglomerării sînt redate în lucrarea *Brichetarea la cald a pulberii și a minereului de fier parțial redus* de I. E. Moore și D. H. Marlin.

Se prezintă rezultatele studiului unei metode de aglomerare a oxizilor de fier, concentrate de minereuri și pulberi de oxizi de fier prin reducere parțială și brichetare pînă la 800°C.

Legăturile puternice între particulele de oxizi de fier au fost realizate fără utilizarea vreunui liant străin, fără măcinare și fără a fi reduse pînă la faza metalică.

Scopul lucrării constă în observarea și evaluarea rezultatelor numeroaselor probe brichetate pe cîteva tipuri de oxid de fier și praf de furnal.

Studiul este însoțit de o reușită prezentare a microfotografiilor unor secțiuni.

Schimbarea atitudinii unor furnaliști în legătură cu folosirea aglomeratului autofondant se explică prin faptul că atunci cînd se folosește autofondant în încărcătura furnalului, producția furnalelor respective crește cu $\cong$ 50%, cu o apreciabilă reducere a consumului de cocs. Cu alte cuvinte se poate produce o creștere a cantității de fier fără a mări investițiile de capital. Despre aceste realizări se vorbește în lucrarea *Studiul proprietăților aglomeratelor autofondante* de W.A. Knepper, R. B. Snow și R. T. Yohnson.

Se încearcă a se elucida problema privind influența diferiților constituenți sub formă de feriți, silicați ș.a. precum și verificarea indicațiilor unor experimentatori în legătură cu procente optime de cocs necesare pentru buna desfășurare a procesului de aglomerare.

În încheiere printre lucrările mai importante și față de care siderurgia este interesată o reprezintă *Studiul fundamental privind aglomerarea autofondantă* de S. Watanabe.

Se remarcă faptul că faza principală în matricea aglomeratului care formează topirea este melilita sticloasă, component principal al zgurilor de furnal înalt. În acest timp, componentul care se aglomerează cu un exces de cocs se remarcă a fi olivina, liant între oxizi și sticlă. S-a constatat prin raze X prezența melilitei cristalizate între 900—1100°C.

Aceste observații sugerează ideea formării aglomeratelor astfel că acele care se topesc ușor ajung să formeze în parte zguri pe mașina de aglomerare terminînd procesul chiar în zonele de temperaturi scăzute ale furnalului.

Se subliniază că studii recente privind comportarea aglomeratului autofondant, au fost efectuate și publicate de cercetătorii sovietici ca Moleva, Potebina și Litvinova, care au dezbătut formarea zgurilor primare; Kissin și alții au postulat ideea că influența „prăfuirii" provenită de la $2CaOSiO_2$ ar rezulta cînd în formula olivinei $Ca_x\ Fe_{2-x}SiO_4$, $x \to 2$.

De asemenea Wild, Cohen, McBriar ș.a. au adus o contribuție importantă la lămurirea constituenților mineralogici. Lucrarea a fost efectuată pentru identificarea formării matricei minerale în aglomeratul autofondant și s-au putut clarifica transformările de fază din zgurile aglomeratelor autofondante din timpul reducerii.

Se consideră că zgura primară a aglomeratului autofondant are o compoziție mai uniformă, un punct de topire mai scăzut, o fluiditate mai bună decît minereul sau aglomeratul normal, și aduce condiții favorabile în desfășurarea operațiilor de furnal.

În concluzie, considerăm că unele din studiile cuprinse în acest volum reprezintă un material prețios la îndemîna specialiștilor din siderurgie.

Alături de bogata literatură sovietică existentă în prezent în acest domeniu, volumul recenzat completează cunoașterea în specialitatea respectivă cu date foarte utile.

M. Ispas

Теория формовки (*Teoria formării*) *Editura Academiei de Științe U.R.S.S., Moscova, 1961, sub redacția prof. doctor în științe tehnice B. B. Guliaev.*

Lucrarea recenzată reprezintă o culegere de materiale comunicate la cea de-a șasea conferință unională în domeniul teoriei proceselor de turnare.

Deși formarea, în comparație cu celelalte operații efectuate la executarea piesei turnate, este legată de cea mai mare cheltuială de muncă, totuși pînă în prezent teoria formării este cel mai puțin pusă la punct, față de celelalte domenii ale teoriei proceselor de turnare. Oamenii de știință și practicienii sovietici duc o muncă intensă în domeniul creării teoriei și desăvîrșirii practicii de executare a operațiilor de formare. Asigurarea unor dimensiuni stabile ale formelor și miezurilor, în condițiile unei productivități ridicate reprezintă condiția de bază a progresului tehnic în turnătorii.

Teoria formării se dezvoltă în prezent mai ales în direcția cercetării și obținerii unor amestecuri de formare și de miez, cu structura și proprietățile cerute. În acest sens, se acordă o atenție deosebită acelor amestecuri, care asigură o suprafață curată și o precizie maximă dimensională a pieselor turnate.

În cadrul teoriei formării un loc de seamă ocupă, de asemenea, teoria executării, îndesării și întăririi amestecurilor de formare și de miez. În prezent, se lucrează intens la crearea teoriei generale a structurii afînate și îndesate a amestecurilor de formare.

Lucrarea cuprinde o serie de articole care reflectă starea actuală şi perspectivele de dezvoltare a formării în Uniunea Sovietică : proprietăţile amestecurilor cu întărire rapidă pe bază de sticlă solubilă şi pe bază de materiale organice de liere (articolele lui Bogdan I. V., Guliaev B. B. şi Fomcenko S. I., Liass A. M. şi Pobejimov E. I., Ghetman E. A. şi Manakin A. M.); amestecuri bentonitice (articolele prof. A. A. Gorşkov, A. I. Kalaşnikova); vopsele şi paste antiaderente (articolul lui V. A. Demisov) şi amestecuri refractare (articolul prof. B. B. Guliaev şi A. A. Demidova) : executarea formelor şi miezurilor — coajă prin suflare, presare şi metodă combinată (articolele lui E. Komorov, V. G. Rakogon, N. N. Anaşenko şi alţii); amestecuri cu capacitate mare de curgere şi fluide, care asigură o precizie dimensională superioară (articolele lui P. A. Borsuk şi A. M. Liass, O. V. Kolaceva, G. M. Orlov); metode noi de încercare a amestecurilor de formare şi miez (determinarea deformării şi curgerii amestecurilor, determinarea proprietăţilor termofizice etc. în articolele lui I. A. Stepanov, A. N. Tibrik, I. P. Pocikov, G. M. Orlov).

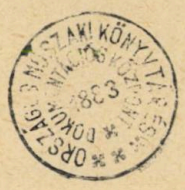
De asemenea, în lucrare sînt cuprinse materiale privind folosirea maşinilor de aruncat, împuşcat şi de împuşcat şi presat forme şi miezuri.

Articolele cunoscuţilor profesori sovietici B. B. Guliaev, A. P. Berg, P. N. Aksenov, A. A. Rîjikov şi A. F. Spasski tratează la un nivel ştiinţific înalt probleme generale ca : mecanica amestecurilor de formare, permeabilitatea şi starea actuală a teoriei îndesării formei de turnare.

Lucrarea recenzată este destinată inginerilor şi cercetătorilor, cadrelor didactice şi studenţilor specializaţi în domeniul turnării metalelor.

Pentru specialiştii romîni cartea prezintă un interes deosebit de mare şi consider că traducerea ei ar fi binevenită.

L. Sofroni



Pentru a vă asigura o colecţie completă şi primirea la timp a revistei, reînnoiţi abonamentul dv. pentru anul 1963.

ABONAMENTELE SE FAC LA OFICIILE POŞTALE, AGENŢIILE POŞTALE, FACTORII POŞTALI ŞI DIFUZORII VOLUNTARI DIN ÎNTREPRINDERI ŞI INSTITUŢII

ERATĂ

Pag.	rîndul	în loc de:	se va citi:	din vina
293	7 de jos	37 700	3 770	autorului

St. cerc. metalurg., 3, 1962

1,40 lei.

(calcul

,55 lei.

Din

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

au apărut :

anul I, 1956, 2 n-re (a 5 lei);
anul II, 1957, 4 n-re (nr. 1—2, dublu, 10 lei; nr. 3 şi 4, a 5 lei);
anul III, 1958, 4 n-re (a 6 lei);
anul IV, 1959, 4 n-re (a 6 lei);
anul V, 1960, 4 n-re (a 6 lei);
anul VI, 1961, 4 n-re (a 6 lei).
anul VII, 1962, 2 n-re (a 6 lei).

Numerele curente se găsesc de vînzare la

LIBRĂRIA ACADEMIEI R. P. R.

Bucureşti, Calea Victoriei nr. 27, sau la orice librărie ştiinţifică din ţară.

Se pot comanda şi prin poştă la secţia „Cartea prin poştă" de pe lîngă Librăria Academiei R.P.R., sau la librăria

„CARTEA PRIN POŞTĂ"

Bucureşti, str. Biserica Enei nr. 16, raionul 30 Decembrie.

Abonamentele se fac la oficiile poştale, agenţiile poştale, prin factorii poştali şi difuzorii voluntari din întreprinderi şi instituţii.

Pentru străinătate, cererile de numere izolate sau de abonamente se fac prin Întreprinderea de stat pentru comerţ exterior „CARTIMEX" I.S.C.E., str. Aristide Briand nr. 14, sau Căsuţa poştală 134—135, Bucureşti.

I. P. 2. c. 3027

Lei 6.—

F 1162

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

STUDII ȘI CERCETĂRI DE METALURGIE

4

ANUL VII
1962

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

F 1162

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

4

ANUL VII

1962

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

COMITETUL DE REDACȚIE

I. HUBER PANU, membru corespondent al Academiei R.P.R. — *redactor responsabil*; L. SOFRONI — *redactor responsabil adjunct*; GH. VANCI; O. BOLGIU; TR. DUMITRESCU; ȘT. MANTEA; I. CORNEA; R. FISCHGOLD — *secretar de redacție*.

STUDII ȘI CERCETĂRI DE METALURGIE
apare de 4 ori pe an

CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE
Str. Foișorului nr. 41

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

Tomul VII, nr. 4 1962

SUMAR

Pag.

METALURGIE FIZICĂ

N. DRĂGAN, Contribuţii la studiul descompunerii izoterme în intervalul bainitic, a austenitei din oţelurile slab aliate 383

N. LUSCAL, Metoda de măsură a conductibilităţii termice şi a forţei termoelectromotoare a metalelor, aliajelor şi a semiconductorilor în intervalul de temperaturi de la 80 pînă la 400°K 393

P. BALTĂ şi F. OPREA, Proprietăţile semiconductoare ale maselor sinterizate din sistemul $ZnO-TiO_2$ 405

METALURGIA PULBERILOR

O. BOLGIU, A. PROTOPOPESCU şi S. CRISTEA, Sinterizarea pulberilor de cupru şi cupru-alumină în comparaţie cu evoluţia termică a cuprului . . 415

A. DOMŞA, A. PALFALVI, I. BOTHA, V. NICOLAE, H. COLAN, L. SANDOR, M. FILIPESCU, M. PECULEA şi V. CONSTANTINESCU, Contribuţii la elaborarea materialelor Fe-grafit şi Fe-Cu-grafit 441

PREPARAREA MINEREURILOR ŞI MATERIALE AUXILIARE

T. D. IONESCU şi AL. BRANISKI, Obţinerea oxidului de magneziu din apă de mare 457

APLICAŢIILE IZOTOPILOR RADIOACTIVI ÎN METALURGIE

EL. LĂBUŞCĂ, M. ALECU, N. ANDREESCU şi C. MOŢOC, Studiul uzurii căptuşelii refractare a furnalului înalt, cu ajutorul izotopilor radioactivi . 465

RECENZII 479

INDEX ALFABETIC 489

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE
CENTRE DE RECHERCHES MÉTALLURGIQUES

ÉTUDES ET RECHERCHES DE MÉTALLURGIE

Tome VII, nº 4 1962

SOMMAIRE

Page

MÉTALLURGIE PHYSIQUE

N. DRĂGAN, Contributions à l'étude de la décomposition isotherme, dans l'intervalle bainitique, de l'austénite des aciers faiblement alliés 383

N. LUSCAL, Méthode pour la détermination de la conductibilité thermique et de la force thermo-électromotrice des métaux, des alliages et des semiconducteurs, dans l'intervalle de température allant de 80°K à 400°K . 393

P. BALTĂ et F. OPREA, Propriétés semi-conductrices des masses frittées faisant partie du système $ZnO - TiO_2$ 405

MÉTALLURGIE DES POUDRES

O. BOLGIU, A. PROTOPOPESCU et S. CRISTEA, Frittage des poudres de cuivre et de cuivre-alumine et comparaison avec l'évolution thermique du cuivre 415

A. DOMŞA, A. PÁLFALVI, I. BOTHA, V. NICOLAE, H. COLAN, L. SANDOR, M. FILIPESCU, M. PECULEA et V. CONSTANTINESCU, Contributions à l'élaboration des matériaux antifriction Fe-graphite et Fe-Cu-graphite 441

PRÉPARATION DES MINERAIS ET MATÉRIAUX AUXILIAIRES

T. D. IONESCU et AL. BRANISKI, Obtention de la magnésie marine 457

APLICATIONS DES ISOTOPES RADIOACTIFS EN MÉTALLURGIE

EL. LĂBUŞCĂ, M. ALECU, N. ANDREESCU et C. MOŢOC, Étude de l'usure du revêtement réfractaire d'un haut fourneau à l'aide des isotopes radioactifs 465

COMPTES RENDUS 479

INDEX ALPHABÉTIQUE 489

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

АКАДЕМИЯ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ
ЦЕНТР МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

ТРУДЫ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПО МЕТАЛЛУРГИИ

Том VII, № 4 1962

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ

Н. ДРЭГАН, К изучению изотермического распада аустенита в бейнитном интервале в низколегированных сталях 383

Н. ЛУСКАЛ, Метод измерения теплопроводности и термоэлектродвижущей силы металлов, сплавов и полупроводников в промежутке температур от 80°К до 400°К 393

П. БАЛТЭ и Ф. ОПРЯ, Полупроводниковые свойства обожженных масс системы $ZnO - TiO_2$ 405

ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

О. БОЛДЖИУ, А. ПРОТОНОПЕСКУ и С. КРИСТЯ, Синтетизация порошков меди и медь-окиси алюминия сравнительно с термической эволюцией меди 415

А. ДОМША, А. ПАЛФАЛВИ, И. БОТА, В. НИКОЛАЕ, Х. КОЛАН, Л. ШАНДОР, М. ФИЛИПЕСКУ, М. ПЕКУЛЯ и В. КОНСТАНТИНЕСКУ, К разработке антифрикционных материалов Fe-графит и Fe-Cu-графит 441

ОБРАБОТКА РУД И ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Т. Д. ИОНЕСКУ и А. БРАНИСКИ, Получение магнезии из морской воды 457

ПРИМЕНЕНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ В МЕТАЛЛУРГИИ

Э. ЛЭБУШКЭ, М. АЛЕКУ, Н. АНДРЕЕСКУ и К. МОЦОК, Изучение износа огнеупорной футеровки доменной печи при помощи радиоактивных изотопов 465

РЕЦЕНЗИИ 479

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ 489

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ

CONTRIBUȚII LA STUDIUL DESCOMPUNERII IZOTERME ÎN INTERVALUL BAINITIC, A AUSTENITEI DIN OȚELURILE SLAB ALIATE

DE

N. DRĂGAN

Într-un articol precedent [1] s-a arătat că în anumite oțeluri slab aliate, transformarea perlitică la menținere izoterme, care succede transformarea bainitică în zona superioară a intervalului bainitic, începe la durate de menținere mai mici decît rezultă din extrapolarea curbei perlitice în intervalul bainitic. Fenomenul acesta a mai fost de altfel remarcat într-o serie de lucrări [2], [3], [4], pentru oțeluri aliate cu elemente care pot forma carburi și îndeosebi în oțelurile care pe lîngă alte elemente de aliere conțin Cr și Mo. Însă, deoarece majoritatea oțelurilor la care a fost observat acest fenomen, conțin simultan mai multe elemente de aliere, nu s-a putut determina care anume din aceste elemente favorizează apariția acestui fenomen. În legătură cu cauza care determină acest fenomen, în articolul precedent [1] s-a arătat că ea nu poate consta în îmbogățirea în carbon a austenitei nedescompuse ci, probabil în influența particulară a unui element (sau a unui grup de elemente) asupra transformării coerente în acest domeniu de temperaturi.

În continuarea cercetărilor inițiate, s-a studiat cinetica descompunerii izoterme a austenitei în acest domeniu de temperaturi, pentru încă două oțeluri, unul aliat cu Cr și Mn și unul aliat numai cu Mn. Rezultatele obținute în cadrul acestor cercetări constituie obiectul prezentului articol.

Oțelurile studiate — ca și oțelurile studiate mai înainte [1], [5], [6] — au provenit din șarje elaborate în condiții industriale, în cuptoare electrice cu arc și căptușeală bazică.

Compoziția chimică și temperatura punctelor critice pentru aceste oțeluri sînt redate în tabela 1.

Tabela 1

Nuanța	Simbolul oțelului	Conținutul, %						Punctele critice, °C			
		C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	Ac_1	Ac_2	Ar_3	Ar_1
Cr-Mn	40MC11	0,41	0,71	1,23	1,06	0,08	0,33	740	795	685	660
Mn	36M17	0,37	0,16	1,64	0,06	0,03	0,16	710	760	675	650

Ca metodă de cercetare a cineticii descompunerii izoterme a austenitei s-a folosit metoda termomagnetică, completată cu studii microscopice. Metodica de cercetare, aparatura folosită, precum și prelucrarea

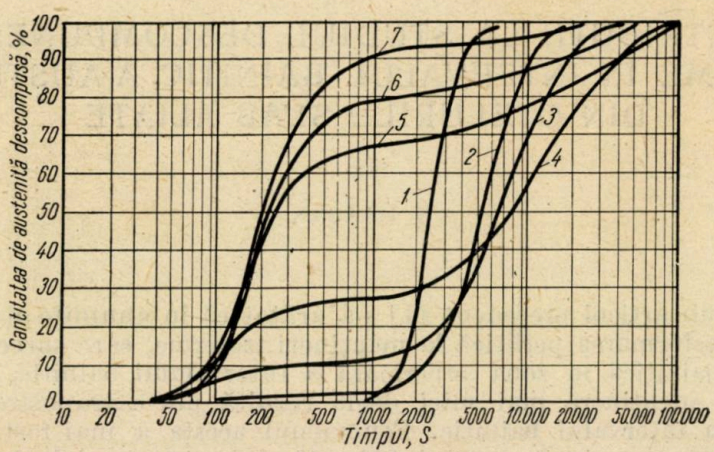


Fig. 1. — Oțel 40MC11. Cinetica descompunerii izoterme a austenitei la temperaturile: *1* — 525°; *2* — 500°; *3* — 450°; *4* — 425°; *5* — 400°; *6* — 375°; *7* — 350°C.

prealabilă — termică și mecanică — a epruvetelor încercate s-au menținut aceleași ca în lucrarea precedentă.

REZULTATELE OBȚINUTE ȘI ANALIZA LOR

1. *Oțelul 40MC 11.* Austenitizarea probelor din acest oțel s-a efectuat la temperatura de 850°C, timp de 10 min. În baza încercărilor termomagnetice au fost stabilite curbele cinetice ale descompunerii izoterme a austenitei.

În figura 1 sînt redate aceste curbe pentru temperaturile cuprinse între 525...350°C. Încercările termomagnetice au fost completate cu studii microscopice, îndeosebi pentru a stabili natura constituenților și pentru stabilirea domeniilor structurale pe diagrama *TTT*. În figurile 2...17 sînt reproduse structurile obținute în urma menținerilor izoterme — cu duratele indicate în figurile respective — la diferite temperaturi. În figura 18 este reprezentată diagrama *TTT* pentru acest oțel.

Fig. 2. — Oțel 40MC11. Menținere 10 min la 550°C. × 500.

Fig. 3. — Oțel 40MC11. Menținere 20 min la 525°C. × 500.

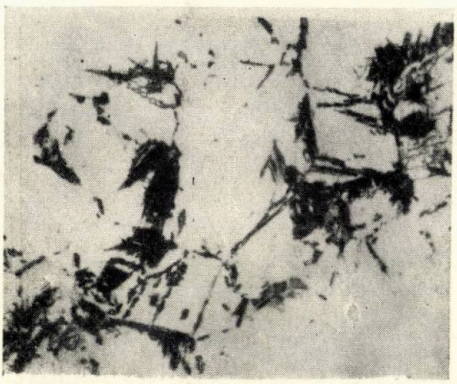


Fig. 4. — Oțel 40MC11. Menținere 25 min la 500°C. × 500.

Fig. 5. — Oțel 40MC11. Menținere 45 min la 500°C. × 500.

Fig. 6. — Oţel 40MC11. Menţinere 90 min la 500°C. × 500.

Fig. 7. — Oţel 40MC11. Menţinere 40 min la 475°C. × 500.

Fig. 8. — Oţel 40MC11. Menţinere 90 min la 475°C. × 500.

Fig. 9. — Oţel 40MC11. Menţinere 180 min la 475°C. × 500.

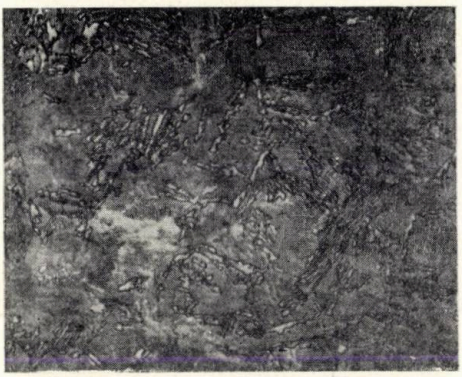


Fig. 10. — Oţel 40MC11. Menţinere 15 min la 450°C. × 500.

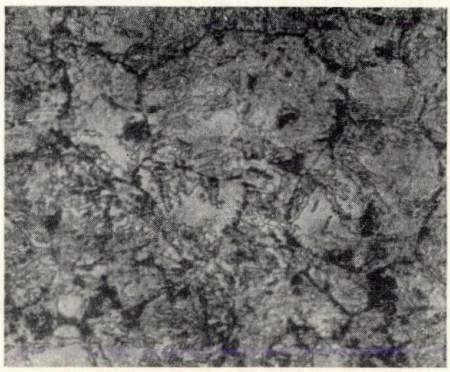


Fig. 11. — Oţel 40MC11. Menţinere 60 min la 450°C. × 500.

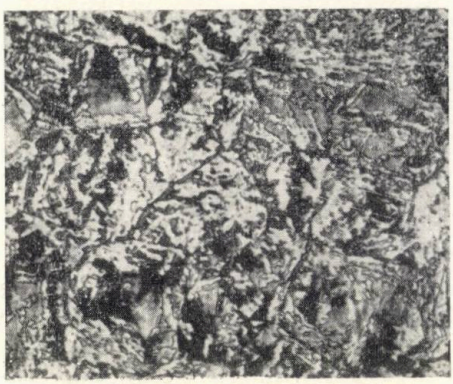


Fig. 12. — Oţel 40MC11. Menţinere 180 min la 450°C. × 500.

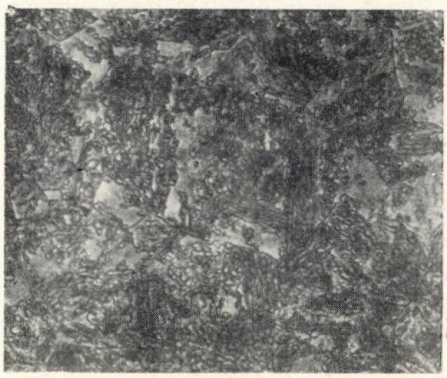


Fig. 13. — Oţel 40MC11. Menţinere 15 min la 400°C. × 500.

Fig. 14. — Oţel 40MC11. Menţinere 4 min la 350°C. × 500.

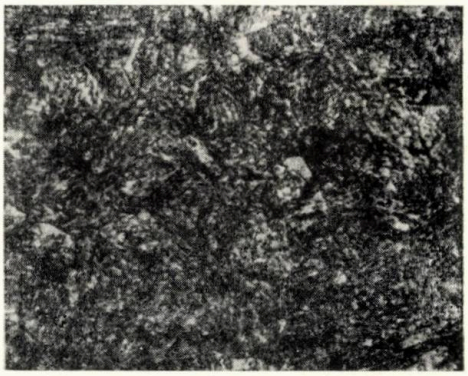


Fig. 15. Œ Oţel 40MC11. Menţinere 480 min 350°C. × 500.

Fig. 16. — Oţel 40MC11. Menţinere 5 min la 325°C. × 500

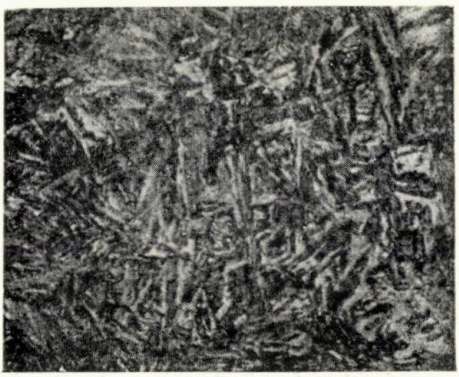


Fig. 17. — Oţel 40MC11. Menţinere 120 min la 315°C. × 500

Din examinarea materialelor grafice prezentate și a observațiilor făcute rezultă că cea mai joasă temperatură la care începutul descompunerii austenitei se efectuează prin precipitare de perlită a fost temperatura de 525°C (fig. 3). La temperaturi mai mici de 525°C descompunerea izotermă a austenitei începe cu separare de ferită probainitică și se continuă apoi cu formare de bainită sau, la timpi mai îndelungați de menținere, cu formare de perlită. Suprapunerea transformării perlitice peste transformarea bainitică se observă în intervalul bainitic pînă la temperaturi relativ foarte coborîte (circa 330°C).

Alura curbelor cinetice ale descompunerii austenitei în acest domeniu de temperaturi (curbe formate din două bucle, corespunzător celor două transformări) precum și aspectul structurii obținute pentru diverse durate de menținere, nu lasă nici un dubiu asupra faptului că transformarea perlitică nu numai că se suprapune peste transformarea bainitică dar chiar începe la durate de menținere mai mici decît indică curba ce s-ar obține dacă s-ar extrapola curba perlitică din intervalul perlitic în intervalul bainitic. Astfel, la temperatura de 500°C, conform curbei extrapolate, primii germeni de perlită ar trebui să apară la mențineri de circa 33 min, pe cînd în realitate după o menținere la această temperatură de numai 25 min cantitatea de perlită care s-a format este destul de mare (fig. 4). Descompunerea austenitei în continuare, se pare că are loc numai printr-o transformare de tip perlitic, structura rezultată fiind foarte asemănătoare cu aceea obținută la temperatura de 550°C (fig. 5 și 6 comparativ cu fig. 2).

La temperatura de 475°C curba perlitică extrapolată indică începutul transformării perlitice după o menținere de circa 80 min. Microstructura redată în figura 7 arată însă că începutul transformării perlitice a avut loc la o durată de menținere mai mică de 30 min. Același decalaj între valoarea timpului rezultat de pe curba extrapolată și timpul real la care începe descompunerea izotermă a austenitei prin reacție de tip perlitică, se observă și la temperatura de 450°C (fig. 11 și 12). Reiese deci în mod evident că în acest domeniu de temperaturi, începutul transformării perlitice se produce mult mai devreme decît indică curba perlitică extrapolată și prin urmare curba reală a începutului transformării perlitice este deplasată în stînga curbei extrapolate.

În ceea ce privește aspectul constituenților rezultați în urma descompunerii izoterme a austenitei în al doilea stadiu la temperaturi mai mici de 450°C (fig. 13 și 15), se remarcă faptul că deși ei pierd treptat caracterul grăunțos, în favoarea unui pronunțat caracter arboresecent, se deosedesc net de structurile obținute în urma transformării de tip bainitic (fig. 14 — descompunerea austenitei în bainită, în stadiul inițial al menținerii la 350°C, precum și fig. 16 — menținere la 325°C, și fig. 17 — menținere la 315°C).

De altfel, faptul că transformarea perlitică se suprapune transformării bainitice pînă la temperatura de circa 325...330°C, se manifestă și în valoarea foarte mare a timpilor necesari pentru descompunerea completă a austenitei. Din aspectul diagramei *TTT* se vede clar că

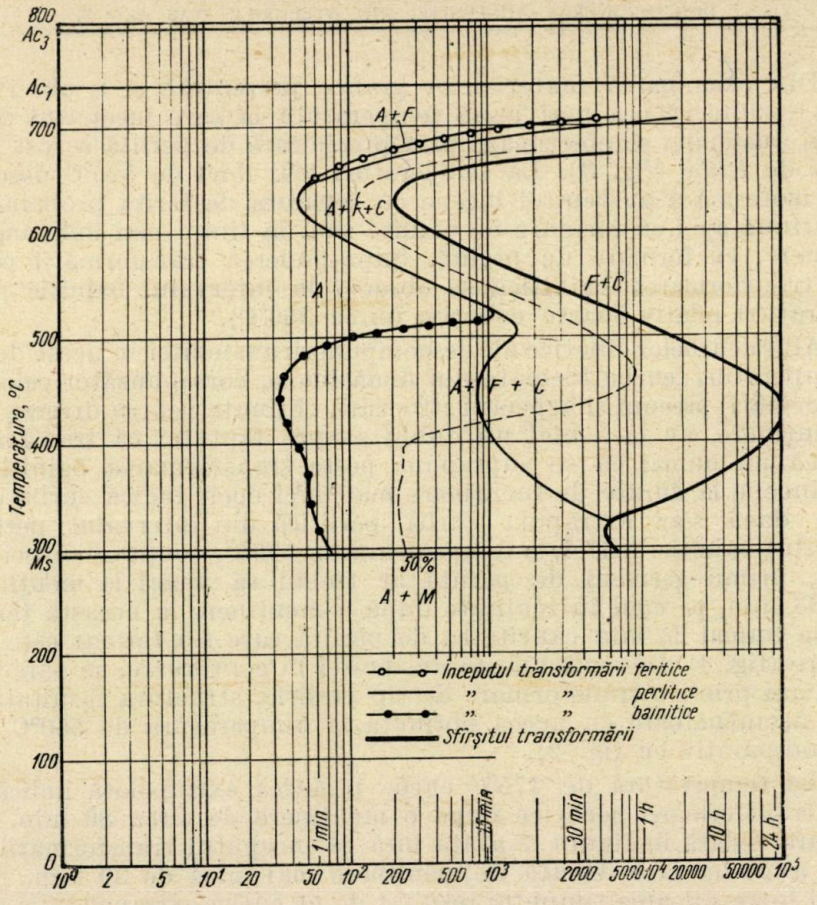


Fig. 18. — Oțel 40MC11. Diagrama descompunerii izoterme a austenitei.

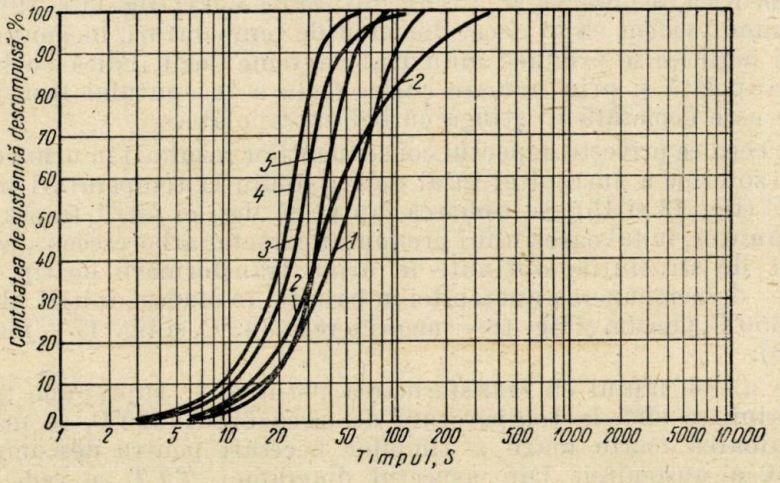


Fig. 19. — Oțel 36M17. Cinetica descompunerii izoterme a austenitei. la temperaturile : *1*—525° ; *2*—500° ; *3*—475° ; *4*—450° ; *5*—400°C.

Fig. 20. — Oţel 36M17. Menţinere 30 s la 550°C. × 500.

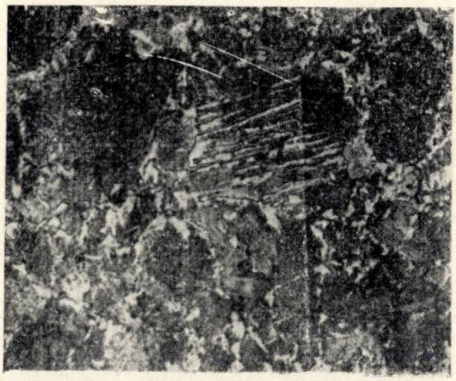


Fig. 21. — Oţel 36M17. Menţinere 10 s la 550°C. × 500.

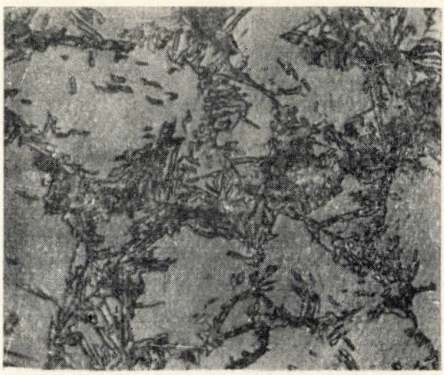


Fig. 22. — Oţel 36M17. Menţinere 20 s la 525°C. × 500.

Fig. 23. — Oţel 36M17. Menţinere 60 s la 525°C. × 500.

Fig. 24. — Oţel 36M17. Menţinere 40 s la 500°C. × 500.

Fig. 25. — Oţel 36M17. Menţinere 35 s la 475°C. × 500.

Fig. 26. — Oţel 36M17. Menţinere 45 s la 475°C. × 500.

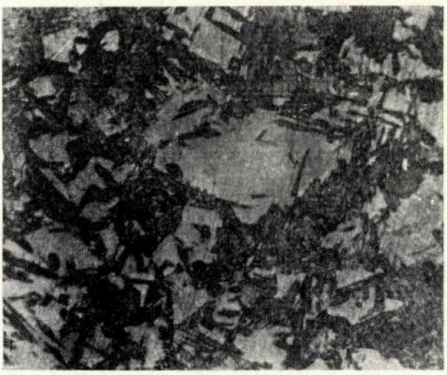


Fig. 27. — Oţel 36M17. Menţinere 30 s la 450°C. × 500.

Fig. 28. — Oţel 36M17. Menţinere 110 s la 350°C. × 500.

Fig. 29. — Oţel 36M17. Menţinere 240 s la 325°C. × 500.

atunci cînd descompunerea austenitei se realizează numai prin transformare de tip bainitic, timpul necesar pentru descompunerea completă a austenitei se micșorează considerabil.

2. *Oțelul 36M17.* Austenitizarea probelor din acest oțel s-a efectuat de asemenea la temperatura de 850°C, timp de 10 min. Încercările termomagnetice au fost efectuate între 650 și temperatura punctului *Ms* (320°C), din 25 în 25°C. Caracteristic pentru acest oțel este faptul că curbele reprezentînd cinetica descompunerii izoterme a austenitei subrăcite sînt constituite dintr-o singură buclă chiar și în intervalul bainitic, după cum se poate vedea în figura 19 unde sînt prezentate curbele cinetice pentru temperaturile cuprinse între 525 și 400°C. Acest fapt arată că descompunerea austenitei la menținerile izoterme din intervalul bainitic se produce numai prin transformare de tip bainitic. De altfel, lucrul acesta rezultă și din examinarea diagramei *TTT* a acestui oțel (fig. 30) și a micrografiilor reprezentînd constituenții ce se obțin în urma menținerilor izoterme la diferitele temperaturi (fig. 20...29).

Intervalul bainitic este cuprins între circa 525 și 320°C. La temperaturi superioare temperaturii de 525°C, descompunerea austenitei se inițiază prin separarea unor lamele de ferită și se continuă apoi prin reacție de tip perlitic. Structura finală rezultată în urma descompunerii complete a austenitei este alcătuită din grăunți de perlită cu conturul foarte „zimțat" și dintr-o rețea de ferită proeutectoidă (fig. 21 și 23). Finețea structurii crește, după cum este și firesc, cu micșorarea temperaturii de menținere.

La temperaturile mai mici de 525°C descompunerea izotermă a austenitei începe prin separarea unor lamele sau ace de bainită. Lamelele de bainită care se separă în stadiul inițial cresc, și în același timp prin apariția unor noi lamele, se comasează și conduc la formarea unor „pseudograunți". Urmărindu-se însă cinetica formărilor se vede că acești „pseudograunți", sînt obținuți nu după mecanismul transformării eutectoide ci prin unirea și comasarea lamelelor de bainită (fig. 24 — menținere la 500°C — și fig. 25 și 26 — menținere la 475°C), și că se deosebesc atît după mecanismul de formare cît și după aspect, de grăunții formați la temperaturi mai mari (fig. 21 și 23). De altfel, separarea celor două intervale de transformare — perlitic și bainitic — se manifestă destul de net pentru acest oțel și pe diagrama *TTT*, prin faptul că stabilitatea maximă a austenitei subrăcite atît în stadiul inițial cît și în stadiul final al descompunerii, este încadrată într-o zonă relativ îngustă de temperaturi (circa 25°C). Acest lucru nu se manifestă la oțelul 40MC11 la care stabilitatea maximă a austenitei subrăcite este în stadiul inițial al transformării la circa 525°C, iar stabilitatea maximă a austenitei subrăcite, în stadiul final, este tocmai temperatura de circa 425°C.

Un alt fapt care demonstrează absența transformării perlitice în perioada finală a descompunerii austenitei în intervalul bainitic, este absența aspectului arborescent al structurii finale obținute. Deosebirea dintre structurile obținute în domeniul superior sau în domeniul inferior al intervalului bainitic, constă doar în finețea diferită a constituenților.

O tendință mai pronunțată de afinare a structurii se observă la temperaturi mai mici de 375°C (fig. 28 — menținere la 350°C — și fig. 29 — menținere la 325°C), temperaturi la care — după cum o indică aliura curbei de început de transformare, de pe diagrama TTT — se obține bainită inferioară.

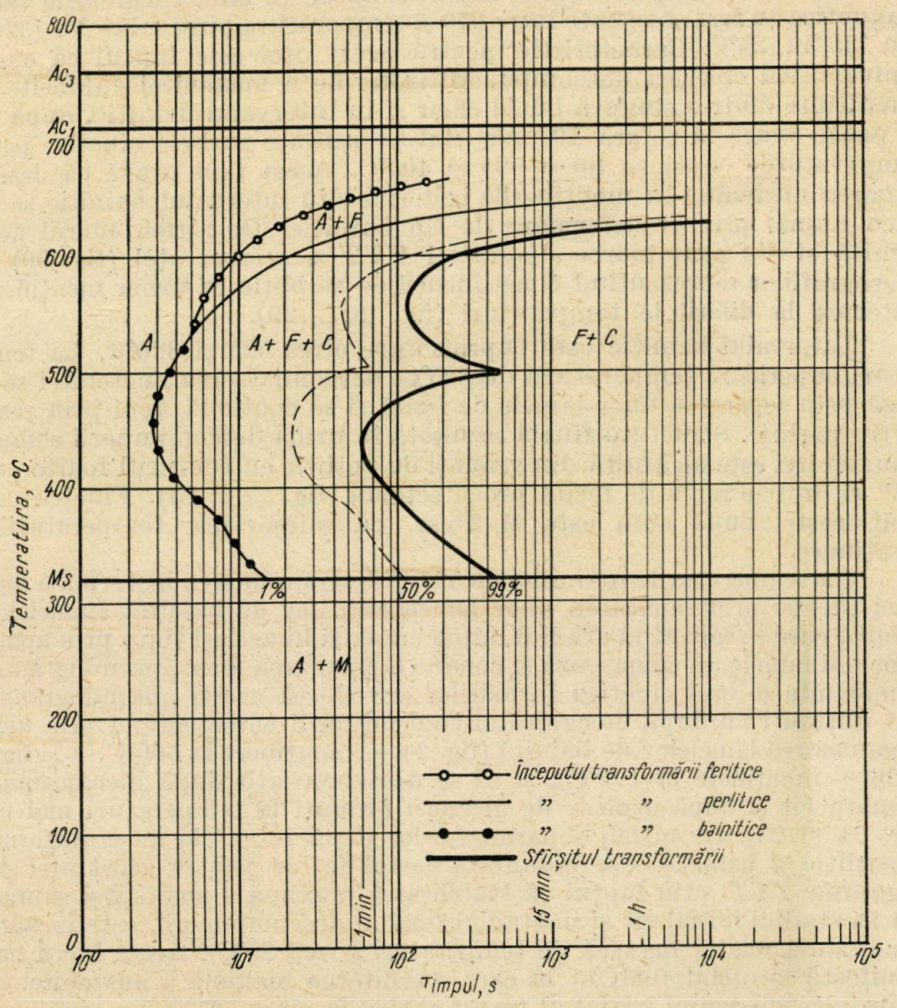


Fig. 30. — Oțel 36 M17. Diagrama descompunerii izoterme a austenitei.

CONCLUZII

Rezultatele obținute completează rezultatele obținute în cercetările anterioare [1], și permit să se stabilească următoarele :

1. La oțelurile slab aliate, care conțin în jur de 1% Cr, transformarea de tip perlitic care succede transformarea bainitică în intervalul bainitic,

începe la durate de menținere mai mici decît indică extrapolarea curbei perlitice în domeniul bainitic. În consecință, curba de început de transformare perlitică prezintă o inflexiune în acest domeniu, și este plasată în stînga curbei extrapolate.

2. La oțelurile aliate numai cu mangan nu se manifestă acest fenomen. Aceasta, probabil din cauză că domeniul de temperaturi în care transformarea perlitică se suprapune peste transformarea bainitică, este foarte îngust, și cele două intervale de transformare — perlitic și bainitic — par a fi separate între ele.

Prin urmare, la oțelurile care conțin în afară de mangan și alte elemente de aliere, — cazul oțelurilor: 40MC11 din prezenta lucrare, 36MS12 citat în lucrarea [1], oțelul cu 0,16% C; 1,12% Mn și 0,99% Cr, citat în lucrarea [4], ș.a. — deplasarea curbei de început de transformare perlitică în stînga curbei extrapolate nu este determinată de prezența în compoziția oțelului a manganului, ci de prezența celorlalte elemente de aliere — respectiv cromul sau siliciul.

Primită la redacție la data de 24 mai 1962.

К ИЗУЧЕНИЮ ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА АУСТЕНИТА В БЕЙНИТНОМ ИНТЕРВАЛЕ В НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЯХ

РЕЗЮМЕ

В статье излагаются результаты изучения изотермического распада аустенита в сталях 40MC11 и 36M17, которое было предпринято в продолжение предыдущей работы [1].

Полученные результаты подтверждают предшествующие и указывают, что в сталях, содержащих около 1%Cr, превращение перлитного типа, предшествующее бейнитному превращению в бейнитном интервале, начинается при более коротких выдержках, чем показывает экстраполяция перлитной кривой в бейнитную область. Следовательно, кривая начала перлитного превращения имеет перегиб в этой области и расположена влево от экстраполированной кривой.

В то же время установлено, что в сталях, легированных только марганцем, это явление не имеет места. Следовательно, в сталях, содержащих кроме марганца и другие легирующие элементы, смешение кривой начала перлитного превращения влево от экстраполированной кривой не определяется присутствием марганца, а наличием в составе стали других легирующих элементов.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Сталь 40MC11. Кинетика изотермического распада аустенита при температурах: *1* — 525°; *2* — 500°; *3* — 450°; *4* — 425°; *5* — 400°; *6* — 375°; *7* — 350°C.

Рис. 2. — Сталь 40MC11. Выдержка 10 мин. при 550°C; × 500.

Рис. 3. — Сталь 40MC11. Выдержка 20 мин. при 525°С; × 500.
Рис. 4. — Сталь 40MC11. Выдержка 25 мин. при 500°С; × 500.
Рис. 5. — Сталь 40MC11. Выдержка 45 мин. при 500°С; × 500.
Рис. 6. — Сталь 40MC11. Выдержка 90 мин. при 500°С ; × 500.
Рис. 7. — Сталь 40MC11. Выдержка 40 мин. при 475°С; × 500.
Рис. 8. — Сталь 40MC11. Выдержка 90 мин. при 475°С; × 500.
Рис. 9. — Сталь 40MC11. Выдержка 180 мин. при 475°С;×500.
Рис. 10. — Сталь 40MC11. Выдержка 15 мин. при 450°С; × 500.
Рис. 11. — Сталь 40MC11. Выдержка 60 мин. при 450°С × 500.
Рис. 12. — Сталь 40MC11. Выдержка 180 мин. при 450°С; × 500.
Рис. 13. — Сталь 40MC11. Выдержка 15 мин. при 400°С; × 500.
Рис. 14. — Сталь 40MC11. Выдержка 4 мин. при 350°С: × 500.
Рис. 15. — Сталь 40MC11. Выдержка 480 мин. при 350°С; × 500.
Рис. 16. — Сталь 40MC11. Выдержка 5 мин. при 325°С; × 500.
Рис. 17. — Сталь 40MC11. Выдержка 120 мин. при 315°С; × 500.
Рис. 18. — Сталь 40MC11. Диаграмма изотермического распада аустенита.
Рис. 19. — Сталь 36M17. Кинетика изотермического распада аустенита при температурах: *1* — 525°; *2* — 500°; *3* — 475°; *4* — 450°; *5* — 400°С.
Рис. 20. — Сталь 36M17. Выдержка 30 сек. при 550°С; × 500.
Рис. 21. — Сталь 36M17. Выдержка 10 сек. при 550; × 500.
Рис. 22. — Сталь 36M17. Выдержка 20 сек. при 525°С; × 500.
Рис. 23. — Сталь 36M17. Выдержка 60 сек. при 525°С; × 500.
Рис. 24. — Сталь 36M17. Выдержка 40 сек. при 500°С × 500.
Рис. 25. — Сталь 36M17. Выдержка 35 сек. при 475°С; × 500.
Рис. 26. — Сталь 36M17. Выдержка 45 сек. при 475°С; × 500.
Рис. 27. — Сталь 36M17. Выдержка 30 сек. при 450°С; × 500.
Рис. 28. — Сталь 36M17. Выдержка 110 сек. при 350°С; × 500.
Рис. 29. — Сталь 36M17. Выдержка 240 сек. при 325°С; × 500.
Рис. 30. — Сталь 36M17. Диаграмма изотермического распада аустенита.

CONTRIBUTIONS À L'ÉTUDE DE LA DÉCOMPOSITION ISOTHERME, DANS L'INTERVALLE BAINITIQUE, DE L'AUSTÉNITE DES ACIERS FAIBLEMENT ALLIÉS

RÉSUMÉ

L'auteur présente les résultats de l'étude de la décomposition isotherme de l'austénite dans les aciers 40MC11 et 36M17, étude qui continue son travail précédent [1].

Les résultats obtenus confirment les résultats antérieurs et ils montrent que pour les aciers contenant environ 1 % de chrome, la transformation de type perlitique, qui succède à la transformation bainitique dans l'intervalle bainitique, commence pour des durées de maintien plus petites que ne l'indique l'extrapolation de la courbe perlitique dans le domaine bainitique. C'est pourquoi la courbe du début de la transformation perlitique présente une inflexion dans ce domaine et est située à gauche de la courbe extrapolée.

On a constaté en même temps que seuls les aciers au manganèse ne présentent pas ce phénomène. Par conséquent, dans le cas des aciers contenant également, outre le manganèse, d'autres éléments d'alliage, le déplacement, à gauche de la courbe extrapolée, de la courbe du début

de la transformation perlitique n'est pas déterminé par la présence du manganèse mais par la présence des autres éléments d'alliage dans la composition de l'acier.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Acier 40MC11. Cinétique de la décomposition isotherme de l'austénite aux températures de : *1* — 525° ; *2* — 500° ; *3* — 450° ; *4* — 425° ; *5* 400° ; *6* — 375° ; *7* — 350°C.
Fig. 2. — Acier 40MC11 maintenu pendant 10 min à 550°C ; × 500.
Fig. 3. — Acier 40MC11 maintenu pendant 20 min à 525°C ; × 500.
Fig. 4. — Acier 40MC11 maintenu pendant 25 min à 500°C ; × 500.
Fig. 5. — Acier 40MC11 maintenu pendant 45 min à 500°C ; × 500.
Fig. 6. — Acier 40MC11 maintenu pendant 90 min à 500°C ; × 500.
Fig. 7. — Acier 40MC11 maintenu pendant 40 min à 475°C ; × 500.
Fig. 8. — Acier 40MC11 maintenu pendant 90 min à 475°C ; × 500.
Fig. 9. — Acier 40MC11 maintenu pendant 180 min à 475°C ; × 500.
Fig. 10. — Acier 40MC11 maintenu pendant 15 min à 450°C ; × 500.
Fig. 11. — Acier 40MC11 maintenu pendant 60 min à 450°C ; × 500.
Fig. 12. — Acier 40MC11 maintenu pendant 180 min à 450°C ; × 500.
Fig. 13. — Acier 40MC11 maintenu pendant 15 min à 400°C ; × 500.
Fig. 14. — Acier 40MC11 maintenu pendant 4 min à 350°C ; × 500.
Fig. 15. — Acier 40MC11 maintenu pendant 480 min à 350°C ; × 500.
Fig. 16. — Acier 40MC11 maintenu pendant 5 min à 325°C ; × 500.
Fig. 17. — Acier 40MC11 maintenu pendant 120 min à 315°C ; × 500.
Fig. 18. — Acier 40MC11. Diagramme de la décomposition isotherme de l'austénite.
Fig. 19. — Acier 36M17. Cinétique de la décomposition isotherme de l'austénite aux températures de : *1* — 525° ; *2* — 500° ; *3* — 475° ; *4* — 450° ; et *5* — 400°C.
Fig. 20. — Acier 36M17 maintenu pendant 30 s à 550°C ; × 500.
Fig. 21. — Acier 36M17 maintenu pendant 10 s à 550°C ; × 500.
Fig. 22. — Acier 36M17 maintenu pendant 20 s à 525°C ; × 500.
Fig. 23. — Acier 36M17 maintenu pendant 60 s à 525°C ; × 500.
Fig. 24. — Acier 36M17 maintenu pendant 40 s à 500°C ; × 500.
Fig. 25. — Acier 36M17 maintenu pendant 35 s à 475°C ; × 500.
Fig. 26. — Acier 36M17 maintenu pendant 45 s à 475°C ; × 500.
Fig. 27. — Acier 36M17 maintenu pendant 30 s à 450°C ; × 500.
Fig. 28. — Acier 36M17 maintenu pendant 110 s à 350°C ; × 500.
Fig. 29. — Acier 36M17 maintenu pendant 240 s à 325°C ; × 500.
Fig. 30. — Acier 36M17. Diagramme de la décomposition isotherme de l'austénite.

BIBLIOGRAFIE

1. N. DRĂGAN, St. cerc. metalurg., **VI.** *3* (1961).
2. Д. Я. ВИШНЯКОВ, Л. С. ОЛЬХОВОЙ, *Производство и обработка стали и сплавов.* Сб. XXXIX, Металлургиздат, 1960, 325 — 336.
3. G. DELBART, A. CONSTANT, *Courbes de transformation des aciers de fabrication française.* 1953 ; 1956 ; 1960.
4. F. WEVER, A. ROSE, W. PETER, W. STRASSBURD, I. RADEMACHER, *Atlas zur Wärmebehandlung der Stähle.* Düsseldorf, 1954 ; 1956 ; 1958.
5. B. ROTENȘTEIN, N. DRĂGAN, St. cerc. metalurg., **IV.** *4* (1959).
6. — St. cerc. metalurg., **V.** *3* (1960).

METODA DE MĂSURĂ A CONDUCTIBILITĂȚII TERMICE ȘI A FORȚEI TERMOELECTROMOTOARE A METALELOR, ALIAJELOR ȘI A SEMICONDUCTORILOR ÎN INTERVALUL DE TEMPERATURI DE LA 80 PÎNĂ LA 400°K

DE

N. LUSCAL

INTRODUCERE

Transportul de căldură la metale și aliaje și în general la corpuri solide se face de către rețeaua cristalină și de purtătorii de sarcini.

La metale, transportul de căldură se face mai mult de purtătorii de sarcini, iar la aliaje și semiconductori căldura este transportată atît de purtătorii de sarcini cît și de rețeaua cristalină.

Atunci se poate scrie

$$\lambda = \lambda_r + \lambda_{el} \qquad (1)$$

unde

λ — este conductibilitatea totală la temperatura dată,

λ_r — este conductibilitatea termică datorită rețelei cristaline,

λ_{el} — conductibilitatea termică datorită purtătorilor de sarcini.

Teoria conductibilității termice electronice s-a dezvoltat concomitent cu teoria electronică a metalelor. Legea lui Wiedermann și Franz stabilește că raportul între conductibilitatea termică și conductibilitatea electrică la metale are o valoare constantă la temperatura dată.

În urma măsurătorilor conductibilității termice a metalelor pure la temperaturi joase s-a găsit că această lege uneori nu se confirmă la acele temperaturi. Experimental s-a găsit că, de obicei, conductibilitatea termică are un maxim între 10—20°K.

Uneori, prin datele experimentale se stabilește necorespondența deducțiilor teoretice cu experiența, cum a fost de exemplu cu privire la variația conductibilității termice cu temperatura într-un domeniu dat.

Deci măsurările conductibilității termice ajută la verificarea teoriilor existente a corpului solid.

Pe de altă parte, în tehnică, este necesar să cunoaștem conductibilitatea termică mai ales atunci cînd trebuie să alegem materialul care trebuie să servească la noi aplicații, cînd trebuie să lucreze la temperaturi, presiuni ridicate sau la temperaturi joase.

Cunoscut fiind că la aceste temperaturi valoarea conductibilității termice la multe din metale și aliaje, precum și la semiconductori nu se găsește în tabele, este necesar adesea să o aflăm prin măsurare cu un dispozitiv corespunzător.

Cu dispozitivul și instalația descrisă în această lucrare se măsoară conductibilitatea termică și forța termoelectromotoare a metalelor, aliajelor și semiconductorilor în intervalul de temperaturi de la 80 pînă la 400°K.

Metoda folosită pentru măsurarea conductibilității termice este aceea a fluxului axial de căldură într-o bară cilindrică care se găsește în regim staționar de încălzire.

Principiul dispozitivului este același cu cel a lui Schot și Euchen, iar din punct de vedere constructiv este asemănător cu cel al lui Grunsisen [1], însă cu numeroase modificări.

Măsurările se fac direct fără a folosi materialul etalon; aceasta prezintă adesea avantaj întrucît nu totdeauna putem avea la dispoziție un etalon a cărui valoare a conductibilității termice să o cunoaștem cu destulă precizie.

DESCRIEREA DISPOZITIVULUI

Dispozitivul se compune din bază, eșantion, ecran, cuptoraşe, termocuple, capac cilindric și piuliță de strîngere. Schema dispozitivului este reprezentată în figura 1.

Baza este formată din două părți: prima parte *12* (fig. 1), este din cupru, are forma inelară prevăzută cu 6 prizoane, în ele se fixează capetele firelor de la termocuple și de la cuptoraşe, această parte servește ca egalizatoare de temperatură a acestor capete; partea a doua *15* este de formă cilindrică, tot din cupru, în care se fixează capătul inferior a eșantionului. Aceste două părți sînt asamblate prin intermediul unui cilindru din neusilber *14*, prin lipire. Neusilber-ul fiind rău conducător de căldură, mai ales la temperaturi joase, va face ca cea mai mare parte a căldurii de la eșantion să treacă în baie și astfel inelul *12* va menține temperatura constantă.

Eșantionul de formă cilindrică poate avea diametrul 3—8 mm și lungimea de 30—80 mm, dimensiunile lui măsurîndu-se înainte de montare. Capătul inferior al eșantionului se fixează prin lipire într-un suport de cupru *11* care la rîndul său se înșurubează în partea cilindrică a bazei *15*. Capătul superior al eșantionului tot prin lipire cu cositor pur se fixează în corpul metalic al cuptoraşului eșantionului *2*, fixarea se face prin lipire pentru a micșora rezistența termică la trecerea căldurii de la cuptoraş

la eșantion. Corpul cuptorașului este înfășurat cu fir din manganină de 0,04 mm diametrul, cu un singur strat neinductiv. Rezistența firelor cuptoraşelor de încălzire varia în diferite încercări între 500—800 ohmi. Curentul maxim admisibil este de 100 mA, iar tensiunea folosită varia 6—24 volți.

Pierderile de căldură dezvoltate în cuptorașul eșantionului pot fi datorite convecției, radiației și conductibilității termice prin firele de legătură. Pierderile prin convecție sînt îndepărtate prin realizarea în spațiul eșantionului a unui vid de 10^{-5} mm Hg.

Pentru micșorarea efectului radiației se folosește ecranarea termică. Ecranul este format din două părți. Prima parte este un cilindru gol metalic *1* pe care este înfășurat un fir de manganin. Acesta formează un cuptoraș electric care se așază deasupra cuptorașului eșantionului *2*, realizînd astfel un inel de gardă termic. Spațiul între cuptoraşe este umplut cu material izolant vată. De inelul de gardă este fixată cu ajutorul unei brățări *4* partea a doua a ecranului termic a eșantionului *8*, care este un cilindru din tablă subțire de neusilber tăiat longitudinal în două, fiecare jumătate fiind prevăzută la partea inferioară cu două picioruşe din bronz care se fixează în găurile respective făcute în baza dispozitivului *12*. Ecranul se face din tablă subțire de oțel inoxidabil sau neüsilber pentru a micșora puterea necesară formării de-a lungul ecranului *8* a unui gradient termic care este de dorit să fie asemănător celui de pe eșantion, astfel încît între două puncte vizavi să nu existe nici o diferență sensibilă de temperatură.

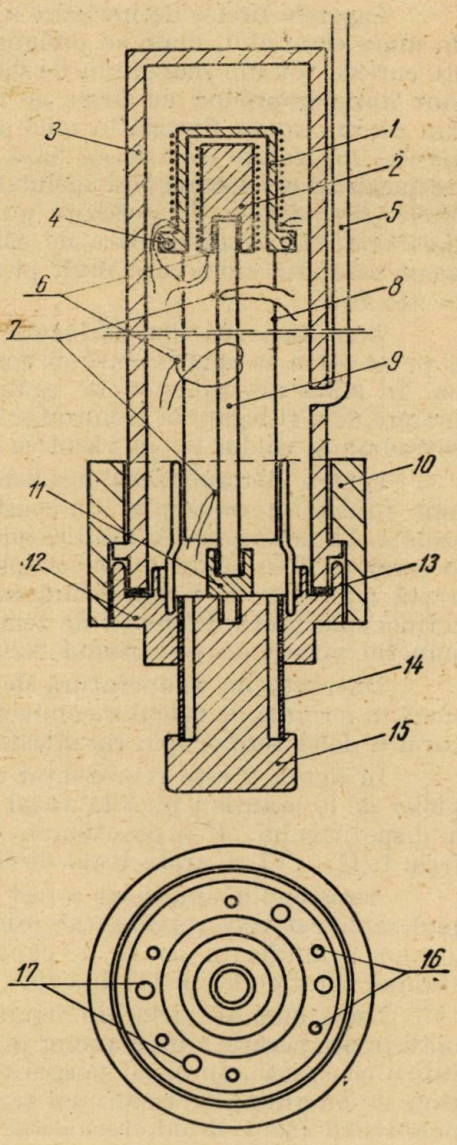


Fig. 1. — Dispozitiv pentru măsurarea conductibilității termice și a forței termoelectromotoare.

1 — cilindru de gardă termic; *2* — cuptorașul eșantionului; *3* — capacul cilindric; *4* — brățara de fixare; *5* — țeavă de evacuare; *6* — termocuplele diferențiale a ecranului; *7* — termocuplele eșantionului; *8* — ecranul; *9* — eșantionul; *10* — piuliță de strîngere; *11* — suportul eșantionului; *12* — baza inelară de cupru; *13* — garnitura; *14* — cilindrul din neusilber; *15* — cilindru de susținere a eșantionului; *16* — prizoane; *17* — găurile pentru fixarea ecranului.

Capetele firelor de încălzire a cuptorașului eșantionului *2* sînt scoase în afara ecranului, unde se prelungesc prin lipire cu firele de tensiune și de curent, tot din manganin de 0,04 mm diametru. Capetele acestor fire sînt lipite împreună cu firele de conducere din cuprul la niște plăcuțe din cupru care se fixează în mici prizoane *16* înșurubate în baza dispozitivului *12*, izolate electric de bază. Aceeași montare o au capetele firelor de încălzire a cuptorașului inelului de gardă precum și a termocuplelor. Prelungirea firelor de încălzire pînă la bază cu firele de manganină de 0,04 mm, rău conducătoare de căldură, este justificată pe faptul că în acest mod sînt micșorate mult pierderile de căldură prin conducție prin aceste fire.

Baza dispozitivului *12* făcută din cupru este destul de masivă pentru a putea servi ca egalizatoare de temperatură a capetelor de fire ce vin la ea. În afara acestui mod de egalizare a temperaturii capetelor de fire, înainte de a fi legate la comutator ele sînt introduse în eprubete care sînt introduse la rîndul lor în vasul cu gheață.

Pentru determinarea gradienților de temperatură de pe eșantion sînt folosite termocuple Cu-constantan de 0,1 mm diametru, bine izolate. La determinarea gradientului radial de temperatură între eșantion și ecran se folosesc două termocuple diferențiale 6 fixate prin lipire. Unul arată diferența de temperatură între cele două cuptorașe iar al doilea termocuplu arată diferența de temperatură între mijlocul eșantionului și punctul vizavi de pe ecranul termic.

Diferența de temperatură de-a lungul eșantionului a cărui valoare intră în formula de calcul a conductibilității termice este măsurată cu ajutorul a două termocuple ramificate Cu-constantan *7* (fig. 1).

În figura 2 este reprezentat schematic modul de legare a termocuplelor de la eșantion pînă la vasul cu gheață; unde : *A* este baza inelară a dispozitivului, *E* — eșantionul, *C* — cuptorașul eșantionului; prin cifrele I, II...VI se arată locul de fixare a prizoanelor.

Termocuplul ramificat a fost conceput de noi. În figura 2 termocuplul ramificat este reprezentat prin firul de constantan, notat cu *2* care are două ramificații din fir de cupru, notate cu *1* și *3*, la fel firul de constantan notat cu *6* și firele de cupru *4* și *5* de la cel de-al doilea termocuplu.

După cum se vede din figura 2 cu termocuplul ramificat se poate măsura temperatura unui punct în raport cu două puncte care au temperaturi constante. În cazul nostru temperatura fiecărui punct de pe eșantion se determină în raport cu temperatura la care se găsește baza dispozitivului (azot lichid, termostat etc.) și în raport cu aceea a gheței.

Astfel la comutarea firelor *2* cu *3* se determină temperatura punctului cald de pe eșantionul *E* în raport cu gheața, prin comutarea firelor *3* cu *1* se determină diferența de temperatură între punctul cald de pe eșantion și temperatura bazei *A*, care se găsește la temperatura constantă a băii; prin comutarea firelor *1* cu *2* se determină temperatura bazei *A* în raport cu cea a gheței, adică diferența între cele două puncte care se găsesc la temperaturi constante. În același mod se determină temperatura punctului rece de pe eșantion.

Valorile diferențelor de temperatură de pe eșantion determinate în raport cu cele două puncte, care se găsesc la temperaturi constante, trebuie să fie sensibil egale la o montare bună a dispozitivului.

Baza dispozitivului *A* fiind construită din cupru masiv și găsindu-se în contact direct cu lichidul din vasul Dewar sau a termostatului va avea totdeauna temperatura băii. Astfel, prin comutarea firelor *1* cu *2* sau *3* cu *6* se poate afla forța termoelectromotoare dezvoltate de termocuplul respectiv la temperatura constantă a băii. Procedînd astfel la temperatura oxigenului lichid a bioxidului de carbon, a gheței și a termostatului la 80°C putem determina abaterile acestor valori față de valorile respective din tabele. Cunoscînd aceste abateri se poate trasa o curbă prin aceste puncte față de axa absciselor pe care sînt plasate valorile standard din tabele.

S-a folosit tabela lui Scott din cartea *Temperature* (vol. I. New York 1940, p. 206). Abaterile la termocuplu Cu-constantan se situează, în general, pe o dreaptă înclinată față de cea standard de pe axa absciselor. Abaterile în cazul nostru erau negative, aproximativ 40 μV la temperatura azotului lichid și 20 μV la temperatura bioxidului de carbon.

La fiecare montare a dispozitivului se construiește curba respectivă de etalonare care ne permite să apreciem temperaturile punctelor de pe eșantion.

Din cele arătate se vede avantajul folosirii termocuplului ramificat.

INSTALAȚIILE DE MĂSURĂ A PUTERII, A TEMPERATURII ȘI A VIDULUI

Puterea dezvoltată de cuptorașul eșantionului se determină prin măsurarea curentului ce trece prin firele cuptorașului și a tensiunii la capetele lor. Pentru aceasta s-a folosit montajul arătat în figura 3 [2], unde R_c este rezistența cuptorașului eșantionului, r — rezistența porțiunilor de fire între cuptoraș și firele de tensiune și de curent; R_e — rezistența etalon de 0,1 ohmi; R_n — rezistența calibrată de 1 000 ohmi; R_m — rezistența calibrată de 10 000 ohmi; R_2 — rezistența firelor de legătură de la termostat pînă la comutator și R_1 — rezistența firelor de curent pînă la termostat, B — bateria de acumulatori.

După cum se vede din figura 3 curentul total

$$I_t = I_{ef} + I_n,$$

unde — I_{ef} este curentul care trece prin rezistentele $R_c + r$ a cuptorașului eșantionului *2* și a porțiunilor de fire; I_n — este curentul care trece prin ramura de divizare a tensiunii; U_e — tensiunea la bornele rezistenței etalon de 0,1 ohmi, U_n — tensiunea la bornele rezistenței calibrate de 1 000 ohmi. Curentul total

$$I_t = \frac{U_e}{R_e} \text{ iar } I_n = \frac{U_n}{R_n}$$

de unde

$$I_{ef} = \frac{U_e}{R_e} - \frac{U_n}{R_n}. \qquad (2)$$

Pentru a determina I_{ef} trebuie să măsurăm tensiunea U_e care este de ordinul unităților de milivolt și U_n care este de 6—24 volți.

Măsurarea tensiunii U_e s-a făcut cu potențiometrul de construcție sovietică ПП ТН-1 ce poate fi folosit între limitele; cea maximă de măsurare de 20 milivolți și cea minimă de 0,1 microvolți, în citire directă; iar

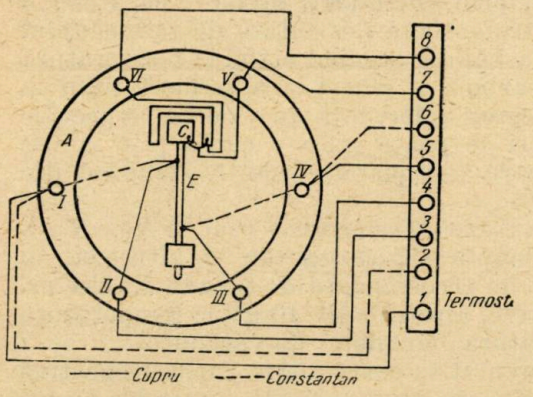


Fig. 2. — Schema de legătură a termocuplelor.

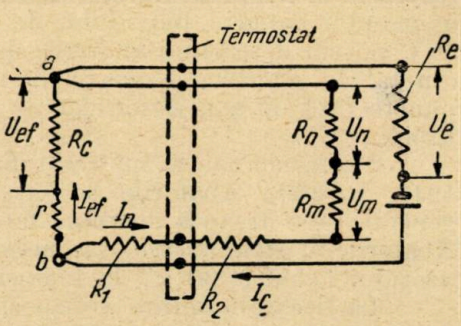


Fig. 3. — Schema de legătură a circuitului pentru măsurarea puterii.

U_n se măsoară cu potențiometrul ПП ТВ-1 cu limita inferioară de măsură de 10 microvolți folosind divizorul de tensiune.

Determinarea lui U_f se face folosind relația

$$U_{ef} = p \cdot U_n - rI_{ef}, \tag{3}$$

unde p — este raportul de divizare a tensiunilor $\frac{U_{ab}}{U_n}$ și este egal cu

$$p = \frac{R_1 + R_2 + R_m + R_n}{R_n}. \tag{4}$$

Măsurarea forței termoelectromotoare a termocuplelor Cu-constantan s-a făcut cu potențiometrul ПП ТН-1.

Pentru obținerea vidului în spațiul eșantionului și măsurarea lui s-a folosit o instalație de vid compusă din pompă de vid preliminar, pompă de difuzie, manometru Mac-Levod, capcane cu aer lichid și vasul de forvacuum de 5 litri. Acest vas de 5 litri ne-a permis să lucrăm fără pompă de vid preliminar, după realizarea vidului înalt, folosind numai pompa de difuzie. Vidul la care s-a lucrat era între 10^{-4} — $5{,}10^{-6}$ mm Hg.

MODUL DE LUCRU

Se trece la montarea dispozitivului după ce în prealabil s-au făcut verificările asupra felului în care s-au montat firele și ecranul.

Se asamblează baza *12* (figura 1) și capacul cilindric din bronz *3*, care este prevăzut cu o țeavă din neusilber *5* prin care se scot firele de

legătură a termocuplelor și ale cuptoraşelor și prin care se face și evacuarea aerului.

Din figura 1 se vede că etanșarea între capacul cilindric *3* și baza inelară *12* se face prin strîngerea piuliței *10* care se înșurubează în filetul cu care este prevăzută baza *12*. Între suprafețele de atingere a capacului *3* cu baza *12* se interpune o garnitură. La început s-a folosit garnitura de cositor, apoi s-a folosit o garnitură din masă plastică care s-a dovedit a fi bună atît la temperatura azotului lichid cît și la temperatura de 80°C la care s-a lucrat.

După strîngerea piuliței se trece la evacuarea aerului din instalație.

Cînd se ajunge la presiunea de $10^{-4}...10^{-5}$ mm Hg dispozitivul se introduce în vasul cu lichidul respectiv. În cazul folosirii azotului lichid după un timp relativ scurt circa 25—30 de minute întreg dispozitivul ia temperatura azotului lichid. Aceasta se constată cu ajutorul termocuplelor diferențiale și a lipsei variației de temperatură între cele două puncte de pe eșantion. La echilibru termocuplele diferențiale indică în general o diferență de ordinul zecimilor de microvolți, iar gradientul longitudinal este de ordinul 5×10^{-2}°C.

Odată constatat echilibrul termic se introduce curent în cuptoraşul eșantionului pentru a forma gradientul de temperatură de-a lungul eșantionului. Concomitent se reglează manual curentul cuptoraşului ecranului pentru a realiza gradient de temperatură similar de-a lungul ecranului, ceea ce se poate verifica cu termocuplele diferențiale.

MĂSURAREA CONDUCTIBILITĂȚII TERMICE

În timp ce se stabileşte din nou echilibrul termic se fac măsurătorile de tensiune și de curent la cele două potențiometre. Apoi se face măsurarea diferenței de temperatură între cele două puncte de pe eșantion. Diferența de temperatură între cele două puncte se află prin măsurarea temperaturilor în raport cu baza și în raport cu temperatura gheței, prin două metode, folosind termocuplul ramificat prezentat în figura 2.

În general, valorile obținute prin cele două metode coincid. Se fac 2—3 măsurători cu fiecare metodă la același gradient, apoi se trece la alt gradient. Astfel de măsurători se fac la 3 gradiente de temperatură care în general dau valori apropiate a conductibilității termice. Făcînd media acestor valori se determină conductibilitatea termică a materialului la temperatura dată.

MĂSURAREA FORȚEI TERMOELECTROMOTOARE

Forța termoelectromotoare pe grad dezvoltată de materialul eșantionului se măsoară folosind firele celor două termocuple *7* (figura 1) lipite de eșantion. Pentru aceasta se comutează firele *3* și *4* de cupru de la cele două termocuple, și cele de constantan *2* și *6* (vezi figura 2).

Se citește la potențiometru forța termoelectromotoare dezvoltată la diferența de temperatură dată între punctele de pe eșantion în primul caz, adică la comutarea firelor de cupru, apoi în cazul firelor de constantan. Dacă notăm cu V_1 forța termoelectromotoare în cazul comutării firelor de cupru și cu V_2 în cazul comutării firelor de constantan atunci putem scrie

$$\begin{aligned} V_1 &= \alpha_{x-\mathrm{Cu}}\,\Delta T, \\ V_2 &= \alpha_{x-\mathrm{Const.}}\,\Delta T, \end{aligned} \tag{5}$$

unde $\alpha_{x-\mathrm{Cu}}$ — este forța termoelectromotoare pe grad, dezvoltată din materialul eșantionului față de cupru și $\alpha_{x-\mathrm{Const.}}$ față de constantan, iar $\Delta T = T_2 - T_1$; unde T_2 temperatura punctului cald și T_1 a celui rece de pe eșantion.

Dacă cunoaștem ΔT — diferența de temperatură între cele două puncte putem determina $\alpha_{x-\mathrm{Cu}} = \dfrac{V_1}{\Delta T}$.

Diferența între V_2 și V_1 ne dă, [6],

$$V_2 - V_1 = \Delta T\,\alpha_{\mathrm{Cu-Const.}} = \alpha_{\mathrm{Cu-Const.}}\,(T_2 - T_1), \tag{6}$$

sau

$$\Delta T = \frac{V_2 - V_1}{\alpha_{\mathrm{Cu-Const.}}}, \text{ iar } \alpha_{x-\mathrm{Cu}} = \frac{V_1}{\Delta T} = \frac{V_1}{V_2 - V_1}\,\alpha_{\mathrm{Cu-Const.}} \tag{7}$$

Astfel forța termoelectromotoare pe grad față de cupru se poate determina fără a cunoaște ΔT, numai prin măsurarea lui V_1 și V_2 după cum reiese din formula (7), întrucît $\alpha_{\mathrm{Cu-Const.}}$ la temperatura dată se poate afla din tabele.

La montarea bună a dispozitivului, valorile diferenței de temperatura $T_2 - T_1$ obținute la măsurarea conductibilității termice trebuie să coincidă cu valorile diferenței $V_2 - V_1$ la măsurarea forței termoelectromotoare cu același dispozitiv. Această concordanță poate servi ca un criteriu de verificare a justeței măsurătorii făcute cu dispozitivul dat.

FORMULA DE CALCUL ȘI ESTIMAREA ERORILOR

Așa cum s-a arătat, prin ecranarea eșantionului, prin plasarea lui în vid înaintat și prin folosirea firelor de manganină de 0,04 mm, precum și prin folosirea instalației arătate în figura 3 pierderile de căldură respectiv prin radiații, convenție și prin conductibilitate termică prin fire sînt mai mici de 1% din puterea cheltuită. Ținînd seama de aceasta s-a folosit formula lui Fourier pentru determinarea conductibilității termice în regim staționar.

$$\lambda = \frac{I \cdot U}{\Delta T} \cdot \frac{l}{S},$$

unde $I.U$ — puterea dezvoltată de cuptorașul eșantionului; l — lungimea și S — secțiunea eșantionului; T — diferența de temperatură între cele

două puncte de pe eșantion ce se găsesc la distanța l, care se măsoară înainte de montare.

Erorile cele mai mari de măsură se fac la determinarea parametrilor geometrici, cît și la măsurarea temperaturii, deoarece diferențele ΔT de temperaturi de măsurat la temperaturi joase sînt de ordinul unităților de grad, iar sensibilitatea termocuplelor este micșorată mult. Cele mai mici erori sistematice ne dau măsurile de tensiune și de curent. Măsurările de tensiune și de curent ne dau în total 0,02%; pe cînd cele de lungimi și de secțiuni ne dau în total 1,5%. În ceea ce privește erorile de măsurarea temperaturii ele au putut fi micșorate mult prin folosirea potențiometrului ППТН-1. Astfel, dacă luăm cazul cel mai puțin favorabil, adică măsurarea temperaturii cînd dispozitivul se găsește în azot lichid și deci cînd forța termoelectromotoare a termocuplului Cu-constantan este de numai 16,5 microvolți pe grad, eroarea relativă este de 0,6%, admițînd un gradient de 2°C.

Etalonarea termocuplelor aduce de asemenea o eroare de aproximativ 1%, datorită neomogenității chimice, tensiunilor mecanice, incertitudinei de etalonare, precum și a reducerii sensibilității la temperaturi joase.

Erorile datorite pierderilor de căldură prin radiații conducție prin fire s-a calculat a fi de ordinul 1%.

Eroarea cu care se poate determina conductibilitatea termică folosind dispozitivul și instalațiile arătate este de aproximativ 4%.

Cu acest dispozitiv s-a măsurat conductibilitatea termică a metalelor tehnic pure — cupru, cadmiu, stibiu — cît și conductibilitatea termică a alamei. La metale pure abaterile de la valorile din literatură nu trec de 3%, pe cînd la alamă sînt de 8%, care poate proveni din cauza compoziției diferite a eșantioanelor. S-a măsurat, de asemenea, conductibilitatea termică și forța termoelectromotoare a Bi_2Te_3 — valorile obținute concordînd cu cele din literatură.

Primită la redacție la data de 20 mai 1962.

МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ И ТЕРМОЭЛЕКТРОДВИЖУЩЕЙ СИЛЫ МЕТАЛЛОВ, СПЛАВОВ И ПОЛУПРОВОДНИКОВ В ПРОМЕЖУТКЕ ТЕМПЕРАТУР ОТ 80°К ДО 400°К

РЕЗЮМЕ

Описывается метод измерения теплопроводности металлов и сплавов в стационарном режиме нагрева.

Применяемое приспособление имеет некоторые особенности экранирования образца, способа тарировки термопар приспособления, а также измерения разности температур на образце путем использования разветвленной термопары оригинальной конструкции.

Применение соответствующего устройства для измерения мощности, температуры и вакуума исключает наибольшую часть тепловых потерь, улучшая, таким образом, метод работы приспособления.

При помощи этого приспособления измеряется также термоэлектродвижущая сила, что дает возможность контролировать правильность определений.

Погрешность, с которой может быть определена теплопроводность при помощи этого приспособления и соответствующих установок, равна приблизительно 4%.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Приспособление для измерения теплопроводности и термоэлектродвижущей силы. *1* — Термоизоляционный цилиндр; *2* — печь для нагревания образца; *3* — цилиндрическая крышка; *4* — крепежная скоба; *5* — выпускная труба; *6* — дифференциальные термопары экрана; *7* — термопары образца; *8* — экран; *9* — образец; *10* — затяжная гайка; *11* — опора образца; *12* — кольцевое медное основание; *13* — прокладка; *14* — цилиндр из нейзильбера; *15* — цилиндр для поддержки образца; *16* — шпильки; *17* — отверстия для крепления экрана.

Рис. 2. — Схема соединений термопар.

Рис. 3. — Схема соединения цепи для измерения.

MÉTHODE POUR LA DÉTERMINATION DE LA CONDUCTIBILITÉ THERMIQUE ET DE LA FORCE THERMO-ÉLECTROMOTRICE DES MÉTAUX, DES ALLIAGES ET DES SEMI-CONDUCTEURS, DANS L'INTERVALLE DE TEMPÉRATURE ALLANT DE 80°K À 400°K

RÉSUMÉ

L'auteur décrit une méthode permettant de mesurer la conductibilité thermique des métaux et alliages soumis à un régime stationnaire de chauffage.

Le dispositif utilisé présente des particularités concernant l'écranage de l'échantillon, le mode d'étalonnage des couples thermo-électriques, ainsi que la détermination de la différence de température sur l'échantillon par l'utilisation d'un couple thermo-électrique ramifié, de construction originale.

L'utilisation d'une installation adéquate pour mesurer la puissance, la température et le vide, élimine la plupart des pertes de chaleur, améliorant ainsi la méthode de travail avec le dispositif en question.

Le même dispositif sert à mesurer la force thermo-électromotrice, ce qui va permettre de vérifier l'exactitude des déterminations.

L'erreur avec laquelle on peut déterminer la conductibilité thermique en utilisant ce dispositif et les installations respectives est d'environ 4%.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Dispositif pour mesurer la conductibilité thermique et la force thermoélectromotrice. *1.* Cylindre pour la protection thermique ; *2.* le petit four de l'échantillon ; *3.* couvercle cylindrique ; *4.* bracelet de fixation ; *5.* tube d'évacuation ; *6.* couples thermo-électriques différentiels de l'écran ; *7.* couples thermo-électriques de l'échantillon ; *8.* écran ; *9.* échantillon ; *10.* écrous de serrage ; *11.* support de l'échantillon ; *12.* base annulaire en cuivre ; *13.* garniture ; *14.* cylindre en maillechort ; *15.* cylindre de soutien de l'échantillon ; *16.* arrêts ; *17.* trous pour la fixation de l'écran.

Fig. 2. — Schéma des connexions des couples thermoélectriques.

Fig. 3. — Schéma des connexions du circuit pour mesurer la puissance.

BIBLIOGRAFIE

1. E. von Gruneisen. E. Goens. Zeitschrift für Physik. **44**. 615—642 (1927).
2. Robert L. Powell. William N. Rogers. Dan I. Coffin. Journal of Research of the National Bureau of Standards Rev. Pap. 2805, **59**, *5* (1957).
3. В. Микрюков, *Теплопроводность и электропроводность металлов и сплавов.* Гос. изд. цветной металлургии, Москва, 1959.
4. P. Scott, *Temperature.* New York, 1940.
5. М. М. Попов, *Термометрия и калориметрия.* Изд. Моск. Унив., 1954.
6. М. Штенвек, П. Бараски, ЖТФ, **XXVI**, *7*, 1373—1388 (1956).

PROPRIETĂȚILE SEMICONDUCTOARE ALE MASELOR SINTERIZATE DIN SISTEMUL $ZnO—TiO_2$*)

DE

P. BALTĂ și F. OPREA

Masele sinterizate cu conținut de TiO_2 sînt utilizate de mulți ani în tehnică datorită proprietăților dielectrice pe care le conferă TiO_2 și titanații ce se formează în timpul sinterizării. În funcție de modul de preparare, masele cu TiO_2 dau la iveală și interesante proprietăți semiconductoare.

Sistemul $ZnO—TiO_2$ a fost relativ puțin studiat comparativ cu alte sisteme cu TiO_2, în special în ceea ce privește proprietățile semiconductoare ale maselor sinterizate.

Valeev și Mașcovici [1] studiind mase cu conținut pînă la 40% TiO_2 constată că titanatul de zinc ($2ZnO.TiO_2$) este un dielectric tipic. Masele mai bogate în ZnO au rezistivități reduse care cresc pe măsură ce crește conținutul în TiO_2. Energia de activare are valori mici (sub 0,12 e.v.).

Relațiile de echilibru termic în sistemul $ZnO—TiO_2$ au fost studiate în decursul timpului de numeroși cercetători.

Studiul cel mai recent, efectuat de către Dulin și Rase [2] a permis stabilirea diagramei reprodusă în figura 1. Sînt puși în evidență doi compuși chimici definiți : ortotitanatul de zinc Zn_2TiO_4, care se topește congruent la 1549°C și metatitanatul de zinc $ZnTiO_3$, care se descompune la 945°C în ortotitanat și ZnO.

După Dulin și Rase ortotitanatul cristalizează în sistemul cubic avînd o structură de tip spinelic iar metatitanatul în sistemul hexagonal cu o structură de tip ilmenitic.

Pornind de la aceste date am efectuat un studiu sistematic al maselor din sistemul $ZnO—TiO_2$, urmărind în special proprietățile electrice carac-

*) Lucrare prezentată la cea de-a VI-a sesiune de comunicări științifice a cadrelor didactice din Institutul politehnic București, octombrie 1960.

teristice semiconductorilor, cum sînt : rezistivitatea, energia de activare, forţa termoelectromotoare cît şi unele proprietăţi ceramice cum sînt : greutatea volumetrică şi contracţia la ardere, care dau indicaţii asupra gradului de sinterizare a maselor respective.

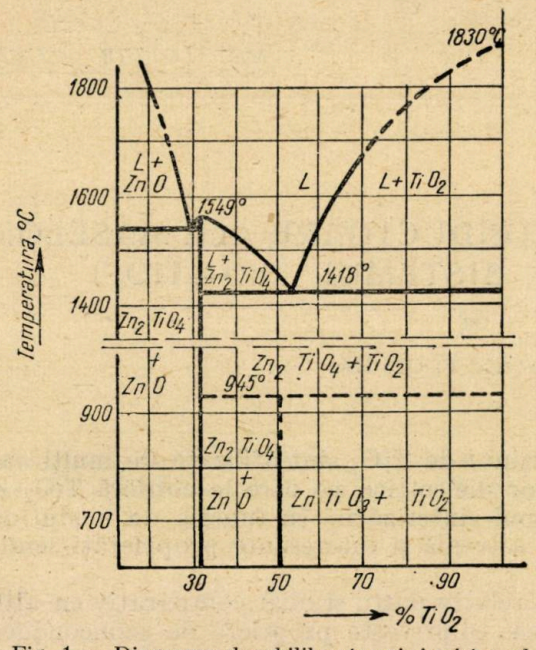


Fig. 1. — Diagrama de echilibru termic în sistemul $ZnO-TiO_2$.

Studiul oxizilor puri : în literatură se găsesc destul de multe date asupra semiconductorilor policristalini obţinuţi din ZnO şi TiO_2 în stare pură [3] ... [8]. În general, oxizii sinterizaţi devin semiconductori atunci cînd în urma procesului de preparare (în special datorită sinterizării) se produce o abatere de la compoziţia stoichiometrică.

Aceasta se întîmplă de exemplu cînd prin calcinare oxidul se disociază parţial sau se oxidează la un oxid superior. Ca urmare, în reţeaua cristalină apar ioni cu altă valenţă decît cea a majorităţii [9].

Conducerea curentului electric are loc prin trecerea electronilor de la ionii cu valenţă mai mică la cei cu valenţă mai mare sau a golurilor în sens invers [6].

În cazul calcinării oxizilor de zinc şi de titan, presiunile parţiale ale O_2 la diverse temperaturi [11] indică o comportare diferită.

Într-adevăr, ZnO calcinat în aer pierde O_2 şi devine semiconductor pe cînd TiO_2 calcinat în aer, este practic izolant. Din TiO_2 pur se pot obţine

Tabela 1

Logaritmul presiunii parţiale a O_2 pentru ZnO şi TiO_2 la diverse temperaturi

Temperatura °C	log. PO_2	
	ZnO	TiO_2
900	— 9,1	— 32
1000	— 7,8	— 28,7
1200	— 5,0	— 23,6

semiconductori numai prin reducere cu H_2 sau alţi reducători la temperaturi ridicate [7], [8].

Deoarece în literatura consultată nu se găsesc date asupra proprietăţilor oxidului de zinc şi ale bioxidului de titan în stare pură sinterizaţi

la diferite temperaturi, s-a întreprins un studiu al cîtorva din proprietățile electrice și ceramice enumerate mai sus la probe de oxizi puri calcinate la 900, 1000, 1100 și 1200°C.

Probele de formă prizmatică au fost calcinate timp de 30 minute la temperatură maximă.

Modul de confecționare a probelor și de efectuare a determinărilor a fost descris într-o lucrare anterioară [11].

În figura 2 se prezintă variația rezistivității probelor din ZnO cu temperatura de sinterizare. Creșterea temperaturii de sinterizare provoacă scăderea rapidă a rezistivității, în concordanță cu creșterea presiunii parțiale a O_2 indicată în tabela 1, și cu datele din literatură [3]. Pe aceeași diagramă se prezintă și variația volumului specific $(1/\gamma)$ *) cu temperatura de sinterizare.

Paralelismul remarcabil între variația celor două mărimi poate fi considerat drept un argument în favoarea concepției lui Deren și Haber [4] care arată că, scăderea rezistivității cu temperatura se poate datora și creșterii contactelor între particule prin sinterizare.

În figura 3 se prezintă variația forței termoelectromotoare cu temperatura de sinterizare. Semnul forței termoelectromotoare indică o conductibilitate electronică.

Rezistivitatea și greutatea specifică a probelor de TiO_2 în funcție de temperatura de sinterizare se prezintă în figura 4.

Rezistivitatea are valori foarte mari și crește o dată cu temperatura de sinterizare. În același sens crește și greutatea specifică indicînd compactizarea masei prin recristalizarea rutilului.

Este de presupus că, rezistivitatea crește datorită oxidării urmelor de oxizi inferiori ai titanului la TiO_2 și deci dispariției purtătorilor de curent.

Csendzov [7] arată că, TiO_2 calcinat în aer poate ajunge să aibă chiar O_2 în exces față de raportul stoichiometric.

STUDIUL MASELOR SINTERIZATE DIN SISTEMUL $ZnO-TiO_2$

Au fost preparate probe cu compoziția variind din 10 în 10 procente. S-a urmărit și influența unor adaose mici (1—5%) din al doilea component la ambii oxizi. Calcinarea s-a făcut la 900 și la 1200°C.

În diagrama din figura 5 se prezintă variația rezistivității în funcție de compoziția probelor, pentru cele două temperaturi de calcinare. Ambele curbe pun în evidență existența în sistemul $ZnO-TiO_2$ a două domenii în care masele sinterizate au proprietăți mult diferite.

Compozițiile cu pînă la 30—40% TiO_2 (în funcție de temperatura de calcinare) se caracterizează printr-o conductivitate mai ridicată, care variază mult cu conținutul în TiO_2. Compozițiile mai bogate în TiO_2 (pînă la 100% TiO_2) au o conductivitate extrem de mică fiind de fapt

*) Calculat pe baza greutății volumetrice.

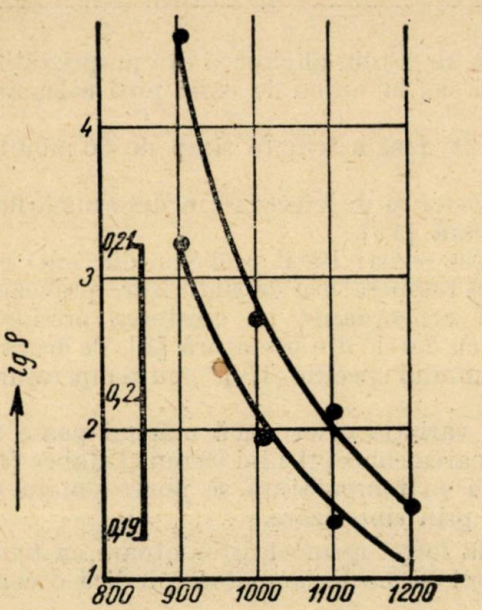


Fig. 2. — Variația rezistivității și a volumului specific al probelor de ZnO în funcție de temperatura de sinterizare.

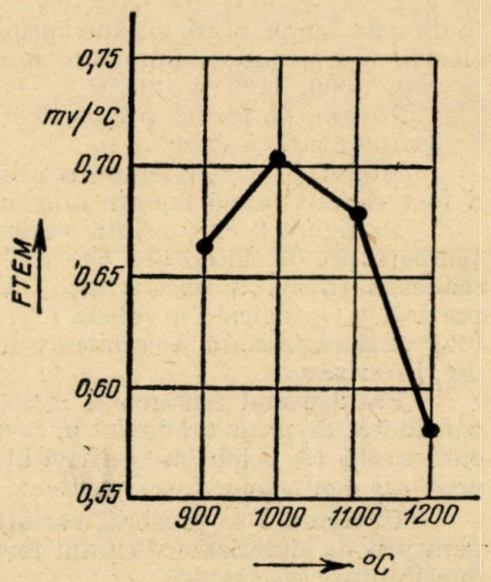


Fig. 3. — Variația forței termoelectromotoare diferențiale la probele de ZnO în funcție de temperatura de sinterizare.

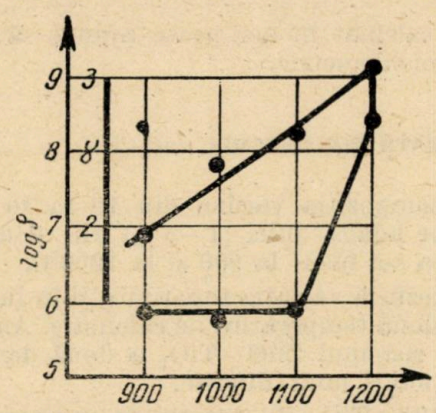


Fig. 4. — Variația rezistivității și a greutății volumetrice a probelor de TiO_2 în funcție de temperatura de sinterizare.

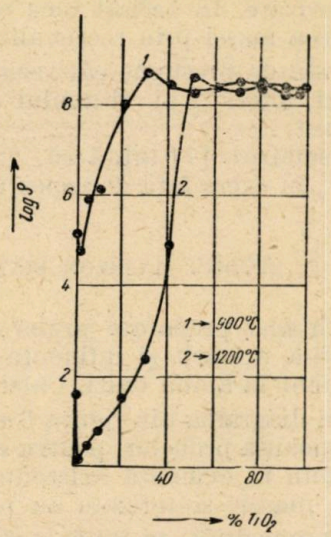


Fig. 5. — Variația rezistivității maselor sinterizate din sistemul $ZnO-TiO_2$ în funcție de compoziții și de temperatura de sinterizare.

izolante. Pentru aceste compoziții, variația conținutului în TiO_2 nu aduce modificări ale rezistivității.

Alura curbelor se explică pe baza proprietăților celor doi oxizi componenți și pe baza relațiilor de echilibru termic. În cazul probelor calcinate la 900°C, pînă la un conținut de circa 30% TiO_2 coexistă ZnO și 2 $ZnO.TiO_2$ în cantități mai mici decît cele corespunzătoare echilibrului din cauza duratei mici de calcinare la o temperatură relativ joasă.

Rezistivitatea este destul de mare din cauză că, în condițiile de calcinare arătate disocierea ZnO este redusă. Pe măsură ce conținutul de ZnO scade, rezistivitatea crește, ajungînd maximă la compoziția corespunzătoare ortotitanatului. În cazul compozițiilor cu peste 30% TiO_2 coexistă 2 $ZnO.TiO_2$ + $ZnO.TiO_2$ + TiO_2. ZnO liber fiind în cantități mici sau lipsind complet, masele au proprietăți de izolanți.

În cazul probelor calcinate la 1200°C se produce o disociere mult mai puternică a ZnO la care se adaugă și efectul sinterizării, așa încît conductivitatea atinge valori mari.

Ea scade pe măsură ce crește conținutul de TiO_2, dar ajunge la valori corespunzătoare izolanților abia la circa 50% TiO_2. Aceasta se explică prin faptul că în condițiile noastre de lucru (30 minute la 1200°C) nu se atinge echilibrul termic corespunzător compoziției și deci mai rămîn cantități reduse de ZnO, chiar și în compozițiile în care, conform diagramei de echilibru termic, ar trebui să existe numai 2 $ZnO.TiO_2$ sau 2 $ZnO.TiO_2$ + + TiO_2. Abia la un conținut de peste 50% TiO_2, ZnO este complet legat și masele sinterizate devin izolante.

Prin calcinare la 1300—1400°C în condiții mai favorabile realizării echilibrului termic, Loșcarev [12] a obținut mase izolante la un conținut de 30% TiO_2, fapt ce confirmă raționamentul expus mai sus. Ținînd seama de condițiile diferite de lucru și de puritatea oxizilor folosiți, rezultatele noastre corespund în mod satisfăcător cu cele obținute de Valeev și Mașcovici [1].

Curbele de variație a rezistivității cu compoziția pun în evidență influența puternică a unor cantități mici de TiO_2. Un adaos de 1% TiO_2, la oxidul de zinc pur, provoacă o variație a rezistivității cu peste un ordin de mărime la probele sinterizate la 1200°C. După cum se știe, această influență a impurităților asupra rezistivității este caracteristică semiconductorilor.

Energia de activare, calculată pe baza variației rezistivității cu temperatura [13], [14] variază cu compoziția și temperatura de calcinare în modul indicat în diagrama din figura 6.

Ținînd seama că, energia de activare este legată de coeficientul de temperatură al rezistivității prin relația $\alpha = \frac{-\Delta E}{2KT^2}$, rezultă că diagrama nr. 6 ne dă indicații prețioase și asupra lui α.

Pînă la 30% TiO_2 variația energiei de activare la probele calcinate la 900°C concordă cu variația rezistivității, mai departe însă, deși rezistivitatea rămîne practic constantă la valori foarte mari, energia de activare scade repede pînă la 0.

În cazul probelor calcinate la 1200°C, energia de activare are valori negative pînă la compoziția corespunzătoare ortotitanatului iar apoi devine pozitivă cu valori mici, tinzînd spre zero, cu creșterea conținutului în TiO_2. Valoarea negativă a energiei de activare concordă cu valorile foarte mici ale rezistivității, indicînd existența unei conductivități de tip metalic. Neconcordanța valorilor pozitive mici ale energiei de activare ale maselor cu peste 50% TiO_2, cu valorile foarte mari ale rezistivității, s-ar putea explica prin concentrația foarte mică a purtătorilor de curent.

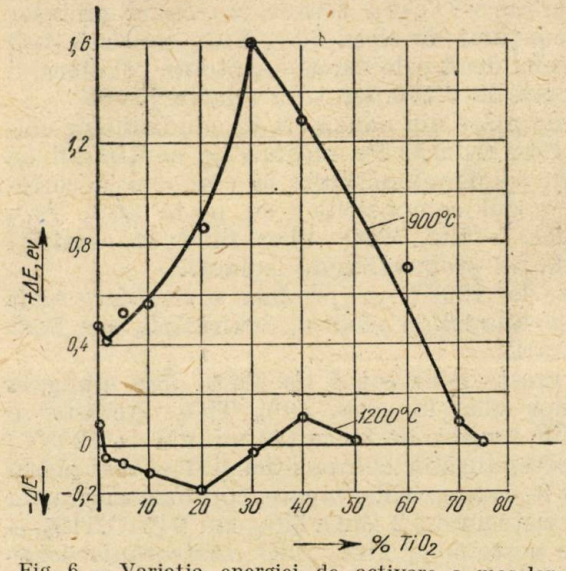


Fig. 6. — Variația energiei de activare a maselor sinterizate din sistemul $ZnO-TiO_2$ cu compoziția.

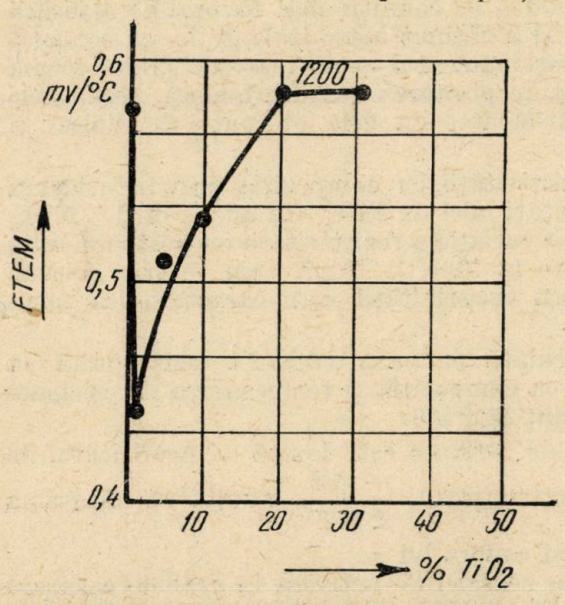


Fig. 7. — Variația forței termoelectromotoare diferențială a maselor sinterizate din sistemul $ZnO-TiO_2$ cu compoziția.

Forța termoelectromotoare diferențială a putut fi măsurată numai la probele cu rezistivitate redusă. La celelalte probe, curentul termoelectric nu a putut fi pus în evidență nici cu ajutorul unui galvanometru foarte sensibil. Variația forței termoelectromotoare diferențiale cu compoziția, pentru probele calcinate la 1200°C, este prezentată în figura 7. Alura curbei este asemănătoare cu cea a variației rezistivității. Sensul forței termoelectromotoare indică o conductivitate electronică pînă la un conținut de 30—40% TiO_2, după care conductivitatea devine lacunară. Acest fenomen interesant concordă cu constatarea lui Csendzov [7], care arată că, TiO_2 calcinat conține un mic exces de oxigen, care dă naștere unei conductivități lacunare. Faptul se explică prin structura TiO_2 policristalin, care e format din cristale mari înconjurate de un strat izolant din fază fin dispersată. Ionul de titan

avînd o mobilitate mare migrează în straturile intercristaline unde leagă noi cantități de oxigen. În felul acesta oxigenul rămas în rețeaua cristalină este în exces (a putut fi determinat pe cale analitică) și asigură apariția conductivității lacunare.

Excesul foarte mic de oxigen (0,2—0,5%) care apare în acest fel, face verosimilă și explicația dată de noi pentru neconcordanța dintre valorile rezistivității și ale energiei de activare ale probelor cu peste 50% TiO_2.

În diagrama din figura 8 se prezintă unele proprietăți ceramice (greutatea volumetrică și contracția) ale maselor sinterizate din sistemul $ZnO.TiO_2$. Rezultatele obținute arată că, în condițiile noastre de lucru

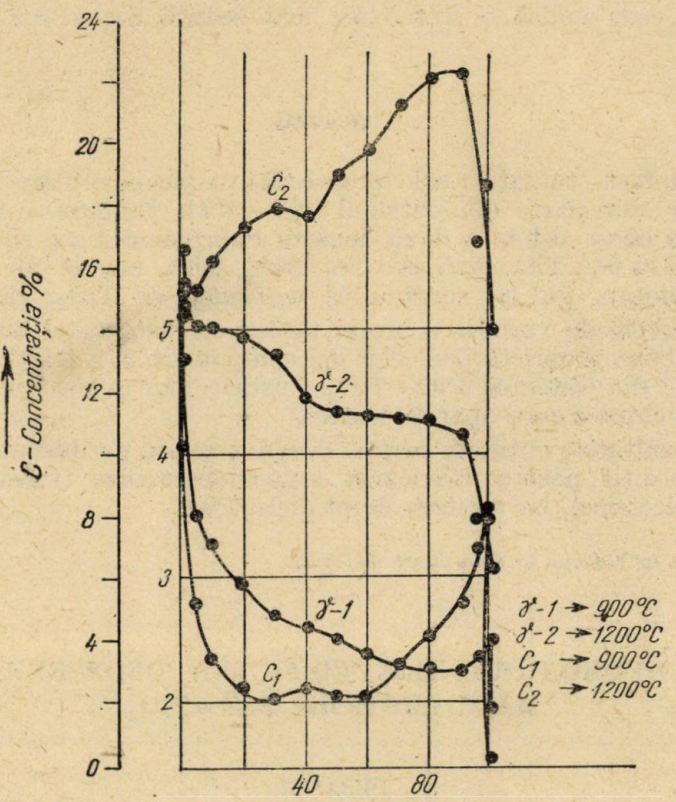


Fig. 8. — Contracția și greutatea volumetrică a maselor sinterizate din sistemul $ZnO—TiO_2$, în funcție de compoziție și de temperatura de sinterizare.

(durata mică a palierului la temperatură maximă), adaosurile de TiO_2 la ZnO provoacă o scădere simțitoare a contracției și a greutății volumetrice. Această scădere este mai redusă la probele sinterizate la 1200°C,

iar rezultatele obţinute de Loşcarev [12] arată că la temperaturi mai mari, TiO_2 acţionează ca mineralizator aducînd creşterea contracţiei şi a greutăţii volumetrice.

La cealaltă extremitate a diagramei se constată că adaosurile de ZnO la TiO_2 produc o creştere bruscă atît a contracţiei cît şi a greutăţii volumetrice, fapt care nu rezultă din lucrarea lui Loşcarev citată mai sus şi care indică o acţiune puternică de mineralizator a ZnO faţă de TiO_2 ce se manifestă atît la 900 cît şi la 1200°C.

În linii mari, ţinînd seama de condiţiile de lucru deosebite curbele noastre corespund în mod satisfăcător cu cele obţinute de Loşcarev. Pe curbele obţinute la 1200°C se pun în evidenţă inflexiuni în regiunea ortotitanatului care indică o sinterizare mai redusă a maselor de această compoziţie.

CONCLUZII

1. Au fost studiate unele proprietăţi semiconductoare şi ceramice ale maselor sinterizate din sistemul $ZnO-TiO_2$ punîndu-se în evidenţă existenţa în acest sistem a două domenii cuprinzînd mase cu proprietăţi diferite : de la 0% TiO_2 pînă la circa 30% TiO_2 masele au proprietăţi semiconductoare, iar la conţinuturi mai mari de TiO_2, sînt izolante.

2. Curbele de variaţie a proprietăţilor cu compoziţia au fost interpretate pe baza proprietăţilor celor doi componenţi şi a relaţiilor de echilibru termic din sistemul $ZnO-TiO_2$. Curbele pun în evidenţă influenţa compuşilor chimici care apar în sistem.

3. Rezultatele obţinute permit să se întrevadă posibilitatea utilizării unor compoziţii pentru fabricarea semiconductorilor (termorezistenţe, pile termoelectrice), iar a altora drept dielectrici.

Primită la redacţie la data de 24 mai 1962.

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СВОЙСТВА ОБОЖЖЕННЫХ МАСС СИСТЕМЫ $ZnO-TiO_2$

РЕЗЮМЕ

Изучаются некоторые полупроводниковые (удельное электрическое сопротивление, энергия активации, дифференциальная термоэлектродвижущая сила) и керамические (сжатие при обжиге и объемный вес) свойства обожженных масс системы $ZnO—TiO_2$ и даются кривые изменения этих свойств в зависимости от состава.

Результаты были обсуждены на основании свойств указанных двух составляющих окислов и фазовых равновесий соответствующей системы.

Изменение свойств в зависимости от состава выявляет влияние появляющихся в системе химических составляющих.

Массы, содержащие менее 30% TiO_2, обладают полупроводниковыми свойствами, а имеющие более 30% TiO_2 являются изолирующими, что позволяет предвидеть возможность использования некоторых масс этой системы для изготовления полупроводников и диэлектриков.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Диаграмма состояния системы ZnO—TiO_2.

Рис. 2. — Изменение удельного электрического сопротивления и удельного объема образцов ZnO в зависимости от температуры обжига.

Рис. 3. — Изменение дифференциальной термоэлектродвижущей силы на образцах ZnO в зависимости от температуры обжига.

Рис. 4. — Изменение удельного электрического сопротивления и объемного веса образцов TiO_2 в зависимости от температуры обжига.

Рис. 5. — Изменение удельного электрического сопротивления обожженных масс системы ZnO—TiO_2 в зависимости от состава и температуры обжига.

Рис. 6. — Изменение энергии активации синтеризованных масс системы ZnO—TiO_2 в зависимости от состава.

Рис. 7. — Изменение дифференциальной термоэлектродвижущей силы обожженных масс системы ZnO—TiO_2 в зависимости от состава.

Рис. 8. — Сжатие (контракция) и объемный вес обожженных масс системы ZnO—TiO_2 в зависимости от состава и температуры обжига.

PROPRIÉTÉS SEMI-CONDUCTRICES DES MASSES FRITTÉES FAISANT PARTIE DU SYSTÈME ZnO—TiO_2

RÉSUMÉ

Les auteurs ont étudié certaines propriétés semi-conductrices (résistivité, énergie d'activation, force thermo-électromotrice différentielle) et céramiques (contraction à la cuisson et poids volumétrique) des masses frittées appartenant au système ZnO—TiO_2, et ils présentent des courbes concernant la variation des propriétés avec la composition.

Les résultats ont été interprétés en se fondant sur les propriétés des deux oxydes composants et sur les relations d'équilibre thermique du système respectif.

La variation des propriétés avec la composition met en évidence l'influence des composés chimiques qui apparaissent dans le système.

Les masses contenant moins de 30% de TiO_2 ont des propriétés semi-conductrices, tandis que celles qui en contiennent plus de 30% sont isolantes, ce qui permet d'entrevoir la possibilité de l'utilisation des masses appartenant à ce système, pour la fabrication des semi-conducteurs et des diélectriques.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Diagramme d'équilibre thermique du système $ZnO-TiO_2$.

Fig. 2. — Variation de la résistivité et du volume spécifique des échantillons de ZnO, en fonction de la température de frittage.

Fig. 3. — Variation de la force thermo-électromotrice différentielle des échantillons de ZnO, en fonction de la température de frittage.

Fig. 4. — Variation de la résistivité et du poids volumétrique des échantillons de TiO_2, en fonction de la température de frittage.

Fig. 5. — Variation de la résistivité des masses frittées appartenant au système $ZnO-TiO_2$, en fonction des compositions et de la température de frittage.

Fig. 6. — Variation, avec la composition, de l'énergie d'activation des masses frittées appartenant au système $ZnO-TiO_2$.

Fig. 7. — Variation, avec la composition, de la force thermo-électromotrice différentielle des masses frittées appartenant au système $ZnO-TiO_2$.

Fig. 8. — Contraction et poids volumétrique des masses frittées appartenant au système $ZnO-TiO_2$, en fonction de la composition et de la température de frittage.

BIBLIOGRAFIE

1. Х. С. Валеев, М. Д. Машкович, *Окисная полупроводящая керамика*. Труды государственного исследовательского электрокерамического института, **II**, 20—39 (1957).
2. H. F. Dulin, D. E. Rase, J. of the Amer. Ceram. Soc., martie, 125—131 (1960).
3. A. F. Ioffe, *Semiconductori în fizica modernă*. Bucureşti, 1957.
4. J. Deren, J. Haber, Bull. Acad. Soc. Polon. Ser. Sci. chim. géol. et gégor., *4* (1958).
5. C. Fritzsche, *Herstellung von Halbleitern*. Berlin, 1960, 6.
6. Ф. Ф. Волькенштейн, *Электропроводность полупроводников*. ОГИЗ, Гостехиздат, 1947.
7. И. М. Ксендров, Журнал технической физики, *I* (1950).
8. Б. И. Болтач, Ф. И. Васенин, А. Е. Салунина, Журнал технической физики, *5* (1951).
9. A. Palatzki, *Technische Keramick*. Berlin, 1954, 101—109.
10. Rostovtev, *Teoria proceselor metalurgice*. Bucureşti, 1959.
11. F. Oprea, P. Baltă. Bul. Inst. polit. Buc., **XXI**, *4*, 73 (1959).
12. Б. А. Лошкарев, Стекло и керамика, *3*, 22 (1962).
13. E. Scheicher, Silikat Technik, *3*, 112—115 (1960).
14. E. Weise, *Technische Halbleiterwiderstände*. Leipzig. 1949.

SINTERIZAREA PULBERILOR DE CUPRU ȘI CUPRU-ALUMINĂ ÎN COMPARAȚIE CU EVOLUȚIA TERMICĂ A CUPRULUI

DE

O. BOLGIU, A. PROTOPOPESCU și S. CRISTEA

I. INTRODUCERE

În lucrarea de față se încearcă să se clarifice unele fenomene care au loc în cursul sinterizării pulberilor comprimate de cupru, a celor de cupru cu adaos de pulbere de alumină și a amestecurilor intime cupru-alumină obținute prin coprecipitare chimică.

S-a socotit necesară o comparație între evoluția termică a cuprului de puritate înaintată — obținut prin topire și turnare — cu fenomenele care au loc în cursul sinterizării pulberilor și coprecipitatelor amintite.

S-au făcut determinări comparative pe cale dilatometrică, prin analiză termică diferențială și prin trasare de diagrame *endoelectrice* [1].

Pentru produsele sinterizate s-au făcut și determinări de duritate și de densitate.

Acestea au fost completate și cu examene micrografice.

S-a căutat să se obțină amestecuri între pulberea de cupru și alumină cît mai intime posibil. Întrucît, așa cum este cunoscut [2], [3], [4], [5] amestecarea mecanică a pulberilor metalice cu cele nemetalice nu realizează nici omogeneitate perfectă și nici un amestec destul de intim, s-a căutat să se găsească o metodă chimică, prin care să se realizeze un amestec mai perfect.

Așa cum se va vedea, s-a recurs la coprecipitarea din soluții de sulfați a hidroxidului de aluminiu și a sulfatului bazic de cupru, care prin calcinare și reducerea ulterioară în atmosferă de hidrogen au dat un amestec foarte intim de cupru și alumină.

II. PREPARAREA MATERIALELOR SINTERIZATE

Se va examina modul de preparare a probelor sinterizate împreună cu caracteristicile fundamentale de porozitate, greutate volumetrică, duritate și aspect micrografic. Pe baza acestor date se va trece în cele din urmă la examinarea și interpretarea determinărilor dilatometrice, termice diferențiale și endoelectrice.

Produsele presate și sinterizate pe bază de amestecuri mecanice, s-au obținut din pulbere de cupru preparată electrolitic cu grăunți sub 60 μ și pulbere de alumină metalografică de 0,75 μ.

S-au făcut amestecuri cu 1, 3, 5 și 10% alumină. Omogenizarea mecanică s-a făcut în moară cu bile timp de 48 ore. După omogenizare s-a redus în hidrogen la 300—350°C timp de 5 ore pelicula superficială de oxizi de cupru formată.

Comprimarea amestecurilor s-a făcut la presiune de 10 t/cm^2. S-au obținut pastile cilindrice cu diametru și înălțime de circa 10 mm.

Obținerea amestecurilor prin coprecipitarea cuprului și aluminiului a făcut obiectul unor încercări mai laborioase ale căror rezultate le redăm rezumativ în cele ce urmează.

S-a căutat să se facă o coprecipitare a hidroxidului de aluminiu și a hidroxidului de cupru, dintr-o soluție care conține ioni de aluminiu și ioni de cupru.

Precipitarea concomitentă a celor doi hidroxizi este greu de realizat deoarece hidroxidul de aluminiu are un pH de precipitare diferit de pH-ul hidroxidului de cupru.

Inițial s-a ales ca reactiv de precipitare un hidroxid alcalin la care s-a renunțat deoarece, un mic exces de reactiv poate produce un aluminat, care hidrolizînd puternic duce la o redizolvare a hidroxidului de aluminiu precipitat.

În plus, precipitarea hidroxidului de aluminiu se face la cald, iar hidroxidul de cupru trece în oxidul negru-brun.

Aceasta ar duce la separarea oxidului de cupru, care datorită diferențelor de densitate tinde să se separe de hidroxidul de aluminiu.

Folosirea amoniacului ni s-a părut cea mai avantajoasă soluție și ne-am propus să lucrăm la un pH optim pentru a putea obține precipitate, ambele elemente cu redizolvări minime. Datele din literatură [6] arată că pentru un pH 6,5 trece în soluție 0,5 mg Al_2O_3 la litru.

Pentru aluminiu pH-ul optim este 6—8, iar pentru Cu este 9 cu tampon de NH_3 și NH_4^+. În prezența aluminiului [7] se poate precipita Cu cantitativ la pH 7,5.

Ținînd seamă de aceste date ne-am propus să facem coprecipitarea cuprului ca sare bazică de cupru și a aluminiului ca hidroxid, cu NH_4OH la un pH 6,5—7.

Precipitarea s-a făcut la cald, așa ca precipitatul obținut să fie ușor filtrabil.

S-au luat măsuri pentru a se evita peptizarea precipitatelor. S-a evitat folosirea metodei de precipitare directă cu amoniac deoarece în locul unde cade picătura de amoniac pH-ul devine foarte ridicat în acel moment [6]. Aceasta duce la o lipsă de omogenitate a soluției și se obține un pH neuniform în toată soluția.

Pentru a se obține o precipitare cantitativă și omogenă s-a recurs la fixarea pH-ului cu ajutorul nitritului de sodiu [8].

S-a ales nitritul de sodiu deoarece se poate obține un pH destul de ridicat (6,5—7) față de celelalte sisteme tampon și convenabil pentru precipitarea ambelor elemente. La acest pH, cuprul precipită sub formă de sare bazică, simultan cu aluminiul, care precipită ca hidroxid. Fixînd pH-ul soluției prin utilizarea reacției chimice în care intervin ioni de H^+ datorită adaosului de azotit de sodiu, s-au luat în considerație unele avantaje.

Nu se introduc substanțe organice și halogeni. Nu este necesar un indicator pentru stabilirea virajului. Eventualii compuși cu sodiu și eventualii azotați rămași după spălarea precipitatelor se descompun la calcinare în compuși volatili, rămînînd oxizii de aluminiu și de cupru.

Se obține un pH stabil și omogen în toată masa soluției. Pentru prepararea pulberilor cu un conținut de 1% Al_2O_3 și 99% Cu, s-a pornit de la $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ și $AlNH_4 \cdot (SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

S-au calculat stoichiometric cantitățile respective, așa ca la 250 cm^3 soluție să avem

35,4 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	(9 g Cu)
0,403 g $AlNH_4(SO_4)_2$ 12.H_2O	(0,0909 g Al_2O_3)

S-a reglat pH-ul la valoarea 7, cu amoniac (densitate = 0,985). S-a adăugat apoi amoniac pînă ce s-a precipitat tot aluminiul ca hidroxid și tot cuprul ca sulfat bazic de cupru. Aceasta s-a observat prin apariția precipitatului albastru-verzui. S-a continuat adaosul de amoniac pînă ce o parte din precipitatul format s-a redizolvat prin trecerea cuprului în complexul amoniacal solubil, de culoare albastră închisă, datorită ionului $Cu(NH_3)_4^{++}$ (pH = 7). Acest lucru s-a făcut pentru a avea tot cuprul precipitat și pentru a avea suficienți ioni NH_4^+, care să favorizeze floculareа precipitatului.

S-a evitat însă să se introducă mult amoniac în soluție, deoarece un exces de ioni de amoniu prezenți, precum și îndepărtarea excesului de amoniac prin fierbere mai îndelungată ar provoca o redizolvare parțială a precipitatului datorită fenomenelor de hidroliză.

S-a adăugat 30 cm^3 azotit de sodiu soluție 6% concentrat (densitate = 1,83) 1 cm^3, pînă ce a apărut în soluție o culoare verzuie datorită degajării oxizilor de azot rezultați din acidul azotos care se descompune în mediu acid în NO și NO_2.

S-a adăugat NH_3, densitate = 0,985 (1 : 4), pînă ce s-a obținut un pH = 7 (a apărut o foarte slabă tentă albastră).

S-a fiert soluția timp de 10 min.

Acidul sulfuric pus în libertate prin hidroliza sulfatului de aluminiu şi amoniu şi prin hidroliza sulfatului de cupru este consumat de azotitul de sodiu. Acidul azotos rezultat din reacţie se descompune în oxizii volatili NO şi NO_2 care dispar din reacţie.

Cînd tot acidul sulfuric rezultat din hidroliza sulfatului de aluminiu şi amoniu este consumat şi tot aluminiul a fost precipitat, reacţia se opreşte la pH 6,5. Acelaşi lucru se întîmplă şi cu acidul sulfuric rezultat din hidroliza sulfatului de cupru. La acest pH aproape totalitatea cuprului este precipitată ca sare bazică de cupru.

S-a evitat o fierbere mai îndelungată a soluţiei pentru a preveni peptizarea precipitatului.

Spălarea precipitatului s-a făcut cu o soluţie de azotat de amoniu 1% caldă.

Respectînd condiţiile stabilite s-a ajuns la un randament de precipitare

$$Al = 99{,}5\% - 99{,}9\%$$
$$Cu = 97{,}3\% - 97{,}8\%$$

Pentru conţinuturi diferite de Al_2O_3 metoda de lucru a fost aceeaşi diferind doar cantitatea de hidroxid de amoniu utilizată la precipitare.

Amestecul de hidroxid de aluminiu şi de sulfat bazic de cupru a fost calcinat la 900°C pentru a se obţine oxizi de cupru şi aluminiu, care apoi reduşi în H_2 conduc la pulbere de cupru şi alumină, în care oxidul de aluminiu este amestecat intim cu cuprul şi aderent la suprafaţa acestuia.

O comparaţie între pulberea de cupru şi amestecul rezultat din coprecipitare rezultă din examinarea figurilor 1 şi 5.

Pulberea de cupru electrolitic (fig. 1) are grăunţi de formă neregulată, unii aciculari, iar cea obţinută pe bază de coprecipitare (fig. 5) are grăunţi foarte fini, de formă globulară, cu tendinţe de aglomerare.

Diferenţa de greutăţi volumetrice între amestecurile cupru-alumină obţinute pe cale mecanică şi ca rezultat al coprecipitării reiese din tabela 1 şi din figura 9.

Tabela 1

Materialul	Greutatea volumetrică g/cm³	Volumul specific aparent cm³/g
1. *Omogenizare mecanică*		
Cu+ 1% (g) Al_2O_3	2,2	0,45
Cu+ 3% (g) Al_2O_3	2,17	0,46
Cu+ 5% (g) Al_2O_3	1,87	0,53
Cu+10% (g) Al_2O_3	1,73	0,57
2. *Coprecipitare*		
Cu+ 1% (g) Al_2O_3	0,78	1,28
Cu+ 3% (g) Al_2O_3	0,8	1,25
Cu+ 5% (g) Al_2O_3	1,0	1,0
Cu+10% (g) Al_2O_3	1,0	1,0

Se observă că fineţea foarte avansată a amestecului prin coprecipitare are drept consecinţă greutăţi volumetrice mult mai mici decît ale amestecurilor corespunzătoare obţinute pe cale mecanică.

Fig. 1. — Cupru pulbere, obținută pe cale electrolitică. Mărire 450 : 1.

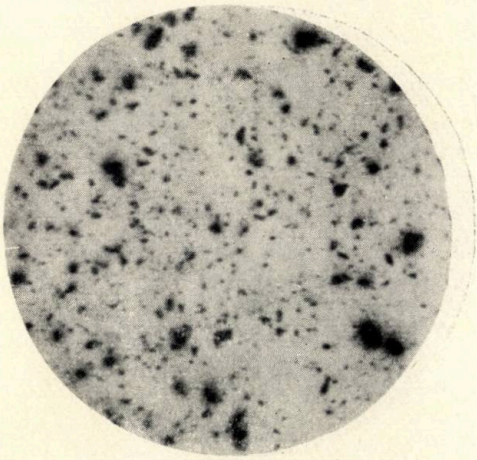


Fig. 2. — Compact sinterizat din pulbere de Cu+1 % (g) Al_2O_3 omogeneizată mecanic. Neatacat. Mărire 450 : 1.

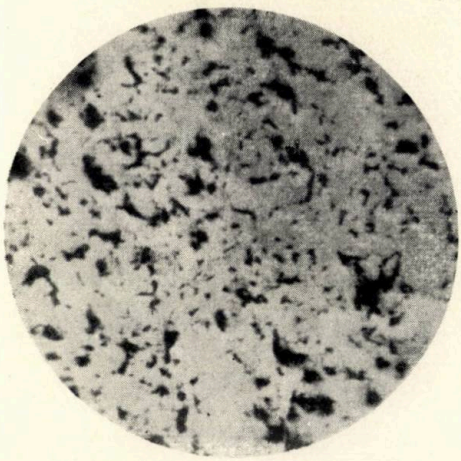


Fig. 3. — Compact sinterizat din pulbere de Cu + 3 % (g) Al_2O_3 omogeneizată mecanic. Neatacat. Mărire 450 : 1.

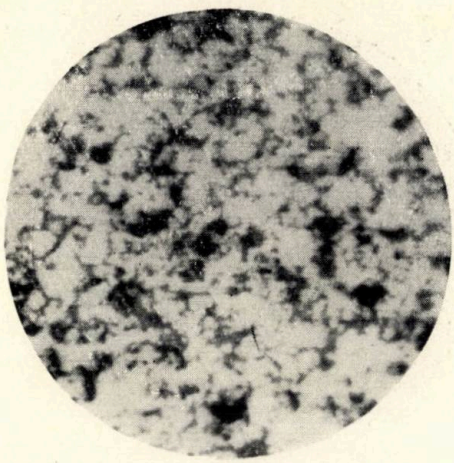


Fig. 4. — Compact sinterizat din pulbere de Cu+10 % (g) Al_2O_3 omogeneizată mecanic. Neatacat. Mărire 450 : 1.

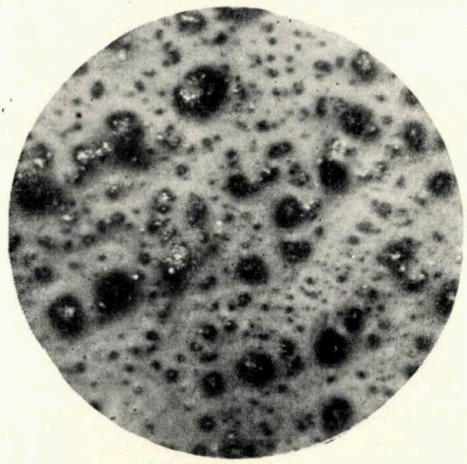


Fig. 5. — Cu—Al_2O_3, pulbere, obținută prin coprecipitare. Mărire 450 : 1.

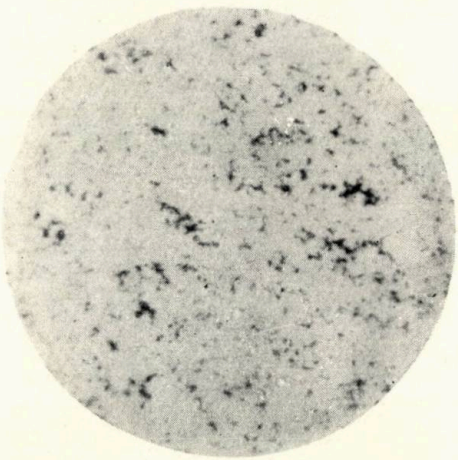


Fig. 6. — Compact sinterizat din pulbere de Cu+1 % (g) Al_2O_3 coprecipitată. Neatacat. Mărire 450 : 1.

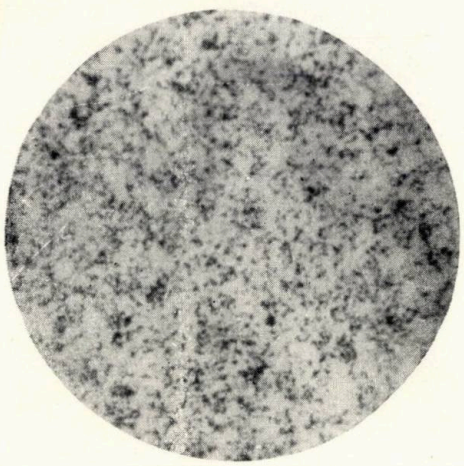


Fig. 7. — Compact sinterizat din pulbere de Cu+3 % (g) Al_2O_3 coprecipitată. Neatacat. Mărire 450 : 1.

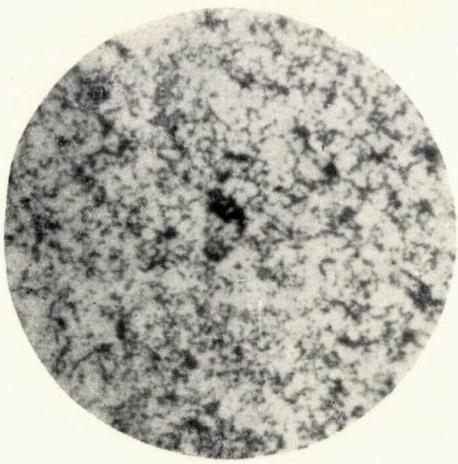


Fig. 8. — Compact sinterizat din pulbere de Cu+10 % (g) Al_2O_3 coprecipitată. Neatacat. Mărire 450 : 1.

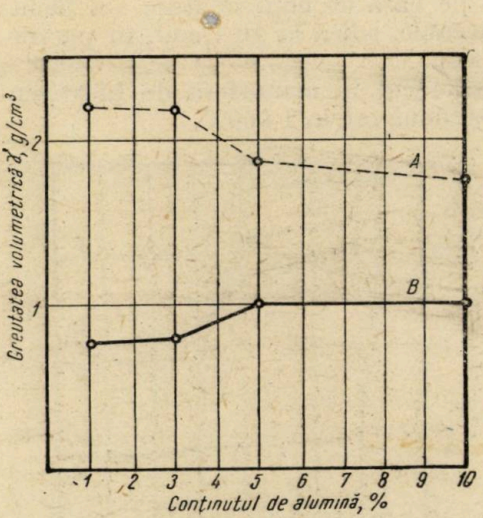


Fig. 9. — Variația greutății volumetrice a pulberilor omogenizate mecanic și coprecipitate, funcție de conținutul de alumină.

A — omogeneizare mecanică; *B* — coprecipitare.

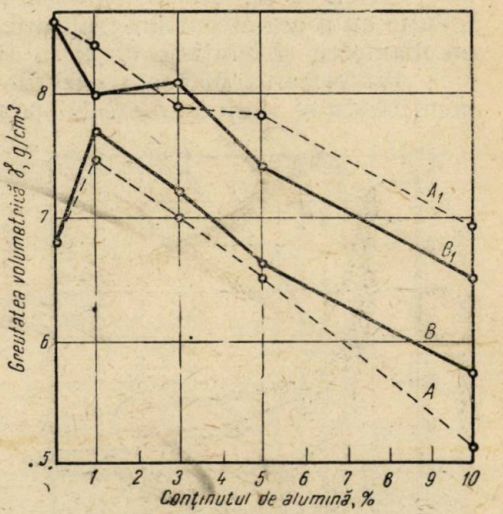


Fig. 10. — Variația greutății volumetrice la comprimatele sinterizate (curbele *A* și *B*) și la cele represate și resinterizate (curbele A_1 și B_1), funcție de conținutul de alumină.

A și A_1 — omogeneizare mecanică; *B* și B_1 — coprecipitare.

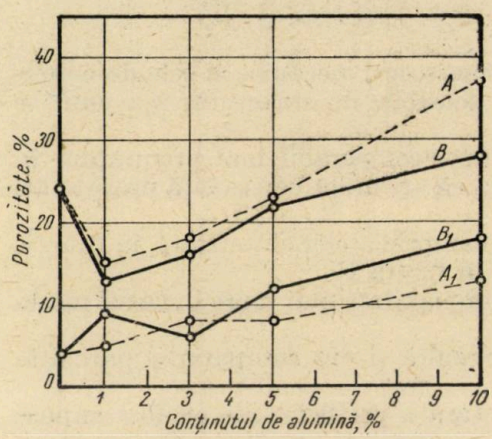


Fig. 11. — Variația porozității la comprimatele sinterizate (curbele *A* și *B*) și la cele represate și resinterizate (curbele A_1 și B_1), funcție de conținutul de alumină.

A — omogeneizare mecanică; *B* — coprecipitare.

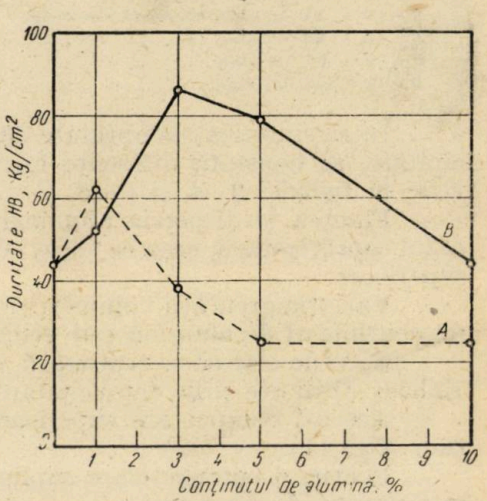


Fig. 12. — Variația durității la comprimatele sinterizate funcție de conținutul de alumină.

A — omogeneizare mecanică; *B* — coprecipitare.

Presarea amestecurilor obţinute pe bază de coprecipitare s-a făcut identic cu a amestecurilor realizate mecanic, adică la 10 t/cm², în pastile cu diametru şi înălţime de circa 10 mm.

Sinterizarea în toate cazurile s-a făcut în atmosferă de hidrogen menţinîndu-se timp de o oră la 500°C şi două ore la 1 000°C.

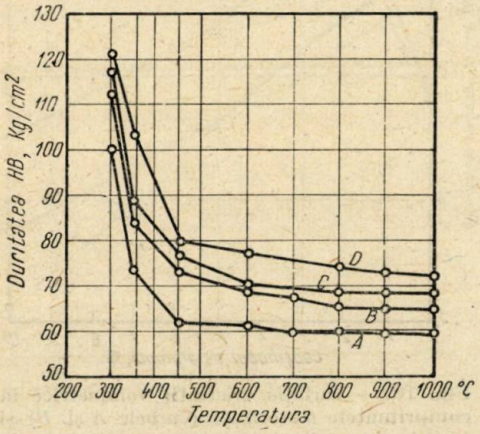


Fig. 13. — Variaţia durităţii la comprimatele sinterizate după represare, funcţie de temperatura de recoacere.

A — Cu + 1% (g) Al_2O_3, omogeneizare mecanică
B — Cu + 3% (g) Al_2O_3 „ „
C — Cu + 5% (g) Al_2O_3 „ „
D — Cu + 10% (g) Al_2O_3 „ „

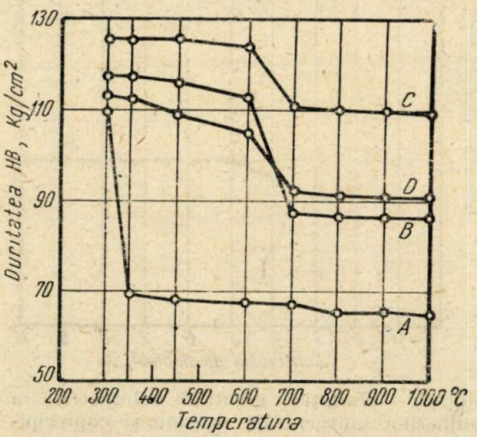


Fig. 14. — Variaţia durităţii la comprimatele sinterizate după represare, funcţie de temperatura de recoacere.

A — Cu + 1% (g) Al_2O_3, coprecipitare
B — Cu + 3% (g) Al_2O_3 „
C — Cu + 5% (g) Al_2O_3 „
D — Cu + 10% (g) Al_2O_3 „

Între sinterizatele obţinute din amestecuri mecanice şi cele de coprecipitare, se constată diferenţe foarte sensibile de structură, aşa cum se vede în figurile 2—4 şi 6—8.

Fineţea şi dispersia aluminei sînt incomparabil mai pronunţate în cazul coprecipitării, ceea ce se va vedea că are drept consecinţă proprietăţi superioare.

Variaţia greutăţii volumetrice, a comprimatelor sinterizate, în funcţie de conţinutul de alumină este redată în figura 10.

Se vede clar că se realizează o compactitate mai mare în cazul materialelor obţinute prin coprecipitare.

Aceeaşi comportare superioară rezultă şi din compararea porozităţilor (fig. 11).

Pentru o compactizare suplimentară a pastilelor ele au fost supuse la represare la 10 t/cm².

Această represare a micşorat în toate cazurile porozitatea şi a mărit greutatea volumetrică (fig. 10 şi 11).

Se observă că efectul represării este în genere mai accentuat la amestecurile mecanice, cu excepţia amestecurilor coprecipitate cu 3% alumină.

Loturi din pastilele represate au fost recoapte în hidrogen cîte o oră din 100 în 100°C pînă la 1 000°C.

S-au făcut determinări de duritate pe pastilele iniţiale nerecomprimate şi pe cele recomprimate şi recoapte la diferite temperaturi. În figurile 12, 13 şi 14 sînt redate rezultatele în funcţie de adaosurile de alumină şi în funcţie de temperaturile de recoacere.

Remarcăm deocamdată duritatea mai mare a pastilelor provenite din material coprecipitat şi faptul că scăderea durităţii are loc la acestea la o temperatură de recoacere sensibil mai mare.

III. DETERMINĂRI TERMICE ŞI INTERPRETAREA REZULTATELOR

Determinările termice (dilatometrice, termice diferenţiale şi endoelectrice) au fost efectuate asupra cuprului spectrografic pur şi asupra comprimatelor de pulberi de cupru şi în parte de amestecuri cupru-alumină, plecînd de la ideea, că evoluţia termică a cuprului ecruisat trebuie să aibă aspecte similare celor din evoluţia termică a comprimatelor de pulberi de cupru în timpul sinterizării lor.

Prin deformarea cuprului, ca şi a oricărui alt metal, numărul de neregularităţi structurale creşte în general. Comprimatele din pulbere de cupru reprezintă o stare extremă în care numărul de neregularităţi tinde spre maximum principial posibil.

O dovadă clară a faptului că numărul de neregularităţi creşte ca urmare a ecruisării este scăderea greutăţii specifice a cuprului [9]. Recoacerea micşorează numărul de neregularităţi mărind simultan greutatea specifică. Tabela 2 redă [10] rezultatele încercărilor lui C. G. Maier [9] asupra cuprului.

Tabela 2

Greutatea specifică a cuprului în g/cm³ la 20°C

A. Monocristal	8,95285
B. Topit şi solidificat în vid	8,94153
C. Topit în vid şi solidificat în heliu	8,94331
D. Cupru comercial în fir „slab trefilat", recopt la 970°C în vid 12 ore	8,92426
Proba D :	
D_1. Redusă 34,82 % în secţiune transversală prin trefilare	8,91414
D_2. Redusă 67,90 % în secţiune transversală prin trefilare	8,90526
D_3. Redusă 9 681 % în secţiune transversală prin trefilare	8,91187
Cele trei probe precedente recoapte :	
E. D_1 la 880°C în vid 12 ore	8,93003
F. D_2 la 995°C în vid 12 ore	8,92438
G. D_3 la 1 035°C în vid 12 ore	8,92763
H. Densitatea cuprului calculată pentru parametrul reţelei a = = 3,6704 k X la 20°C	8,933

Se vede că reducerea secţiunii foarte mult (96,81 %) duce la o oarecare îndesare a neregularităţilor structurale şi implicit la o greutate specifică ceva mai mare decît în cazul ecruisării mai puţin avansate (67,90 %).

Este de remarcat faptul că solidificarea în heliu (proba C) dă o greutate specifică mai mare decît solidificarea în vid (proba B), ca şi cînd vidul ar favoriza relaxarea neregularităţilor.

Foarte interesant este faptul că greutatea specifică a monocristalului de cupru este mai mare (8,95285 g/cm³) decît cea teoretică calculată pentru reţeaua perfectă fără neregularităţi structurale (8,933 g/cm³).

Diferenţa este sensibilă şi considerăm că trebuie pusă pe seama unei acomodări geometrice mai dense a celor doi izotopi ai cuprului în subrosturile cristalului, în sensul vederilor exprimate recent [11].

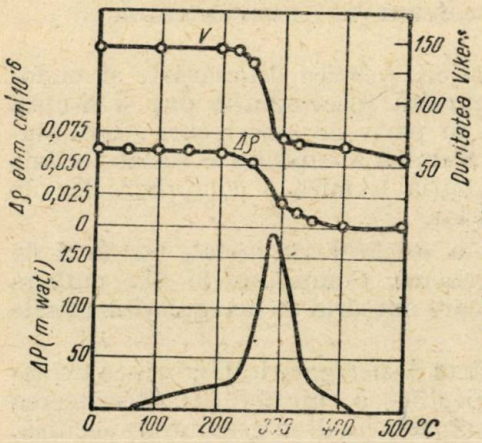


Fig. 15. — Diferenţa de energie ΔP dintre cuprul deformat prin torsiune şi cel recopt: variaţia $\Delta\rho$ a rezistivităţii electrice şi duritatea Vickers toate în funcţie de temperatura de recoacere a cuprului deformat comercial pur. Deformaţia la torsiune $nd/l = 1{,}87$ în care l este lungimea epruvetei, d diametrul şi n numărul de răsuciri.
Încălzirea cu 6°C pe minut. Fig. după [12].

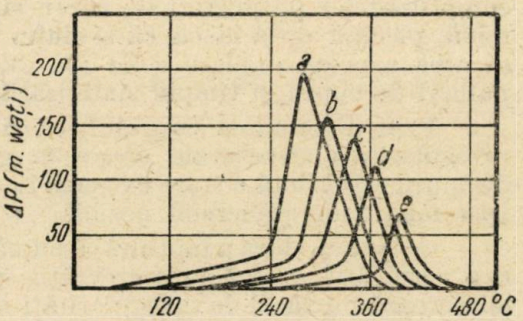


Fig. 16. — Diferenţa de energie ΔP, ca în figura precedentă, pentru diferite grade de torsiune. nd/l = pentru curba $a = 3{,}03$; pentru curba $b = 2{,}15$; pentru curba $c = 1{,}41$; pentru curba $d = 0{,}94$ şi pentru curba $e = 0{,}47$.

În timpul ecruisării o cantitate de energie este acumulată în metalul deformat [12].

În timpul încălzirii cuprului deformat această energie este eliberată. Se socoteşte că această eliberare are loc [12] pentru cupru pur comercial într-un interval de temperatură cuprins între circa 60 şi 470°C, aşa cum se vede în figurile 15 şi 16.

Limitele acestui interval variază cu gradul de deformare (fig. 16), ele fiind cu atît mai coborîte cu cît deformarea este mai mare. Domeniul de eliberare maximă de energie variază şi el (fig. 16) în funcţie de gradul de deformare.

Temperatura maximului de eliberare de energie scade cu puritatea cuprului [12] ajungînd pentru 99,98% Cu la 170°C.

Este de aşteptat ca procesele care intervin în timpul încălzirii cuprului ecruisat să fie sensibile şi în dilataţia acestuia.

Ecruisajul micşorează domeniile de coerenţă reticulară, crează neregularităţi structurale noi, modifică starea celor vechi şi afectează în oarecare măsură domeniile rămase coerente, în care parametrul reţelii suferă mici schimbări.

Aşa fiind, este de aşteptat ca la încălzirea cuprului ecruisat, mai ales dilataţia neregularităţilor structurale să marcheze deosebiri nete faţă de cuprul recopt.

În determinările dilatometrice se pune în evidenţă, aşa cum s-a mai arătat [11], [13], suma dilataţiilor datorite domeniilor coerente (dilataţia reticulară) şi neregularităţilor structurale. Dilataţia măsurată dilatometrică a fost numită *dilataţie globală.*

Determinările de dilataţie reticulară [14], [15] fiind făcute la intervale de temperatură relativ mari şi numai pe cupru recopt, nu pot aduce o contribuţie substanţială în problema care ne preocupă. Cercetările făcute de C. Crussard şi F. Aubertin [16] asupra cuprului policristalin recopt la diferite temperaturi au arătat că parametrul depinde de temperatura de recoacere, ceea ce permite să credem că el trebuie să fie destul de sensibil şi la diferite grade de ecruisare.

Dilataţia globală (macroscopică) a cuprului a fost determinată de diferiţi cercetători la diferite temperaturi. Lucrările mai recente [17], [18] sînt bogate în indicaţii bibliografice.

Faptul că aceste determinări au caracter discontinuu şi se referă la cupru recopt, nu permite să tragem concluzii asupra influenţei fenomenelor de ecruisaj.

Aşa fiind s-au trasat, cu înregistrare optică continuă, curbe de dilataţie (planşa I) pentru cupru. Deoarece s-a urmărit mai mult aspectul calitativ al fenomenelor şi existenţa abaterilor de la dilataţia liniară sau de la o curbă continuă, figurile din planşa I au fost redate fără a se scădea dilataţia foarte mică a tubului de sticlă de cuarţ în care se găsea proba de cupru.

Această probă a fost de numai 21 mm lungime şi 4 mm diametru, aşa încît uniformitatea temperaturii a fost asigurată pe lungimea probei, în mijlocul unui cuptor tubular de 270 mm lungime, cu tubul de 36 mm diametru interior.

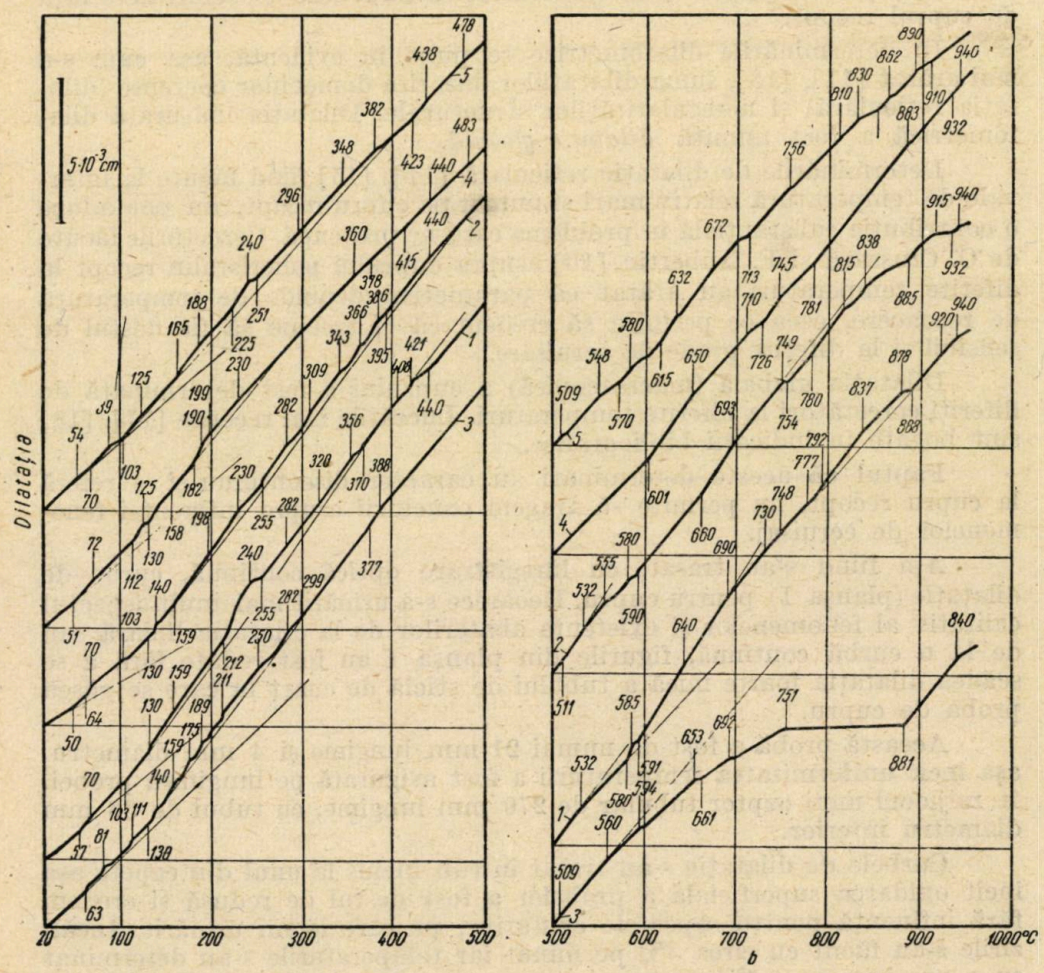
Curbele de dilataţie s-au trasat în tub închis la unul din capete aşa încît oxidarea superficială a probelor a fost destul de redusă şi credem fără influenţă pentru aspectele calitative, pe care le-am urmărit. Încălzirile s-au făcut cu circa 3°C pe minut iar temperaturile s-au determinat cu o precizie de ± 5°C.

În planşa I curba *1* este redată dilataţia cuprului spectrografic pur (produs Johnson Matheu) aşa cum este el livrat în sîrmă ecruisată. Această dilataţie comparată cu cea a aceluiaş cupru recopt în aer la 950°C şi răcit cu cuptorul (planşa I, curba *2*), arată diferenţe sensibile.

La cuprul recopt (planşa I, curba *2*) se observă o primă schimbare a coeficientului de dilataţie la 50°C cu o creştere rapidă între 64 şi 70°C. Aceeaşi schimbare mai puţin accentuată se observă între 57 şi 70°C la

cuprul ecruisat (planșa I, curba *1*). La cuprul dublu recopt o dată în hidrogen la 600°C și a doua oară în aer la 950°C (planșa I, curba *4*) schimbarea apare între 51 și 72°C.

La cuprul recopt numai în hidrogen (planșa I, curba *3*) schimbarea corespunzătoare are loc între 63 și 81°C.



Planșa I. Dilatația cuprului Johnson Matheu spectrografic pur (99,999 Cu). Probă 22 mm lungime.

– Curba *1*. Dilatația cuprului ecruisat.
– Curba *2*. Dilatația cuprului recopt în aer până la 950°C.
– Curba *3*. Dilatația cuprului recopt în hidrogen.
– Curba *4*. Dilatația cuprului recopt în hidrogen la 600°C timp de 1 oră încălzit în aer cu 3°C pe minut și răcit cu cuptorul.
– Curba *5*. Dilatația probei precedente după deformație prin batere cu ciocanul.

Înregistrările originale au avut dilatația de 5.10^{-3} cm egală grafic cu 47,5 mm, pentru o probă de 22 mm lungime.
Încălzirea probelor s-a făcut cu 3°C pe minut.

Se vede că este vorba de o schimbare dependentă de atomul de cupru independentă de starea sa şi care se plasează în toate cazurile în acelaşi domeniu de temperatură.

Această schimbare, pe care o considerăm o transformare *subalotropică* în sensul stabilit la fier [13], a mai fost remarcată în trecut [19].

Faptul că cercetările în raze X nu au confirmat o schimbare parametrală, ne determină să considerăm că este vorba de o schimbare

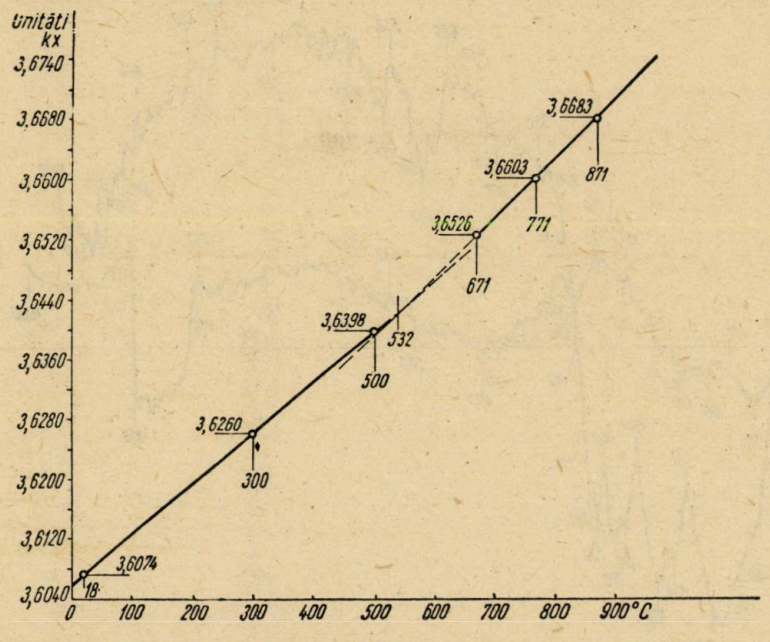


Fig. 17. — Variaţia parametrului reţelei cuprului de puritate 99.998% Cu în funcţie de temperatură [20].

care afectează numai neregularităţile structurale, deci o transformare subalotropică neparametrală.

Este de remarcat că Cu_2O_3, a cărui existenţă a fost stabilită de A.P. Buntin şi B. A. Vlasov [după 19] este stabil pînă la 75°C şi se descompune între această temperatură şi 400°C unde descompunerea este cantitativă.

Peste circa 70°C toate curbele de dilataţie (planşa I) arată mici schimbări în jurul unui coeficient de dilataţie mediu care se menţine pînă la 125—130°C. Peste 130°C coeficientul de dilataţie creşte treptat pînă la 230—250°C şi apoi descreşte treptat, cu oarecare salturi pînă la circa 400°C.

Caracterul curbelor între circa 130 şi circa 408°C este determinat de neregularităţile structurale a căror dilataţie imprimă mersul dilataţiei globale.

Variaţia parametrului reţelei cuprului de puritate 99,998% Cu, în raport cu temperatura [20] este redată în figura 17 care arată o dilataţie perfect liniară.

Abaterile de la dilataţia liniară sînt deci datorite neregularităţilor structurale. Aceste abateri sînt maxime pentru cuprul ecruisat (planşa I, curba *1*), ceva mai mici pentru cel ecruisat printr-o simplă batere

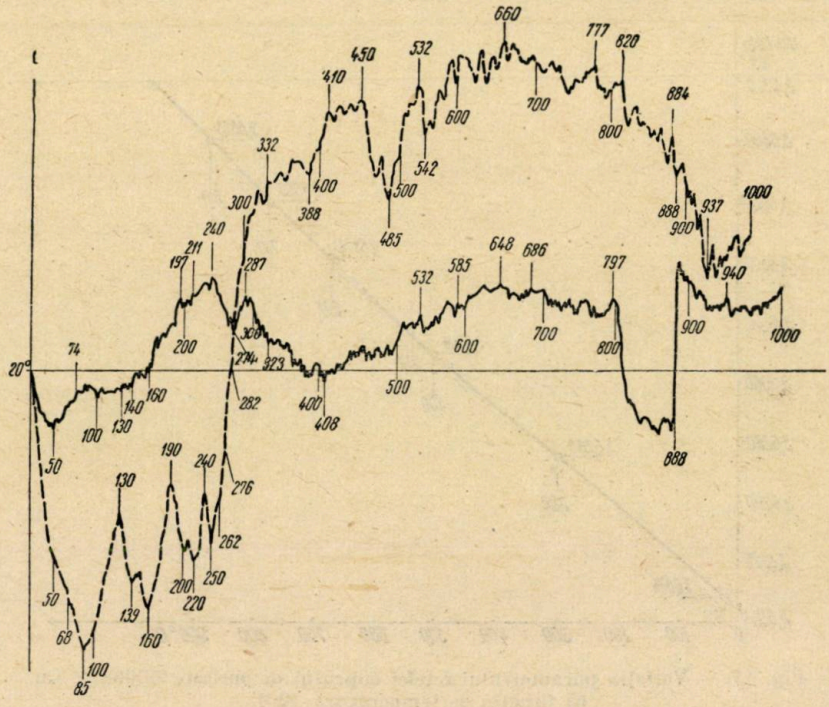


Fig. 18. — Analize termice diferenţiale.

— Curba *1*. ——— Cupru ecruisat cu etalon de cupru recopt.

— Curba *2*. – – – – – Pulbere de cupru comprimată la 3 tone/cm² cu etalon de cupru recopt.

Viteza de încălzire cca. 5°C pe minut.

cu ciocanul (planşa I, curba *5*) şi minime pentru cuprul recopt (planşa I, curbele *2*—*4*).

Este evident că domeniul de dilataţie dintre circa 130 şi circa 408°C corespunde în totul celui în care după M. L. Clarebrough şi M. E. Hargreavs [12] are loc recristalizarea cuprului ecruisat, cum rezultă din figurile 15 şi 16 reproduse după aceiaşi autori.

Aceeaşi concluzie rezultă din analiza termică diferenţială efectuată pe cuprul ecruisat — în aceeaşi stare ca pentru curba dilatometrică *1* din planşa I — utilizînd un etalon identic de cupru recopt (fig. 18, curba *1*).

Pe această curbă se observă mai întîi o buclă endotermă între 20 şi 160°C cu maximum la 50°C. Această buclă considerăm că este datorită creşterii căldurii specifice prin ecruisare şi deci absorbţiei unei cantităţi

mai mari de căldură în cuprul ecruisat decît în cel recopt. Se observă ca şi pe curba dilatometrică (planşa I, curba *1*) că la circa 50 şi 74°C apar schimbări în starea cuprului.

Considerăm că peste 50°C începe eliberarea energiei acumulată în cupru în timpul deformării şi simultan căldura specifică se micşorează tinzînd spre cea a cuprului recopt. Peste 130°C se intră într-o etapă, cu

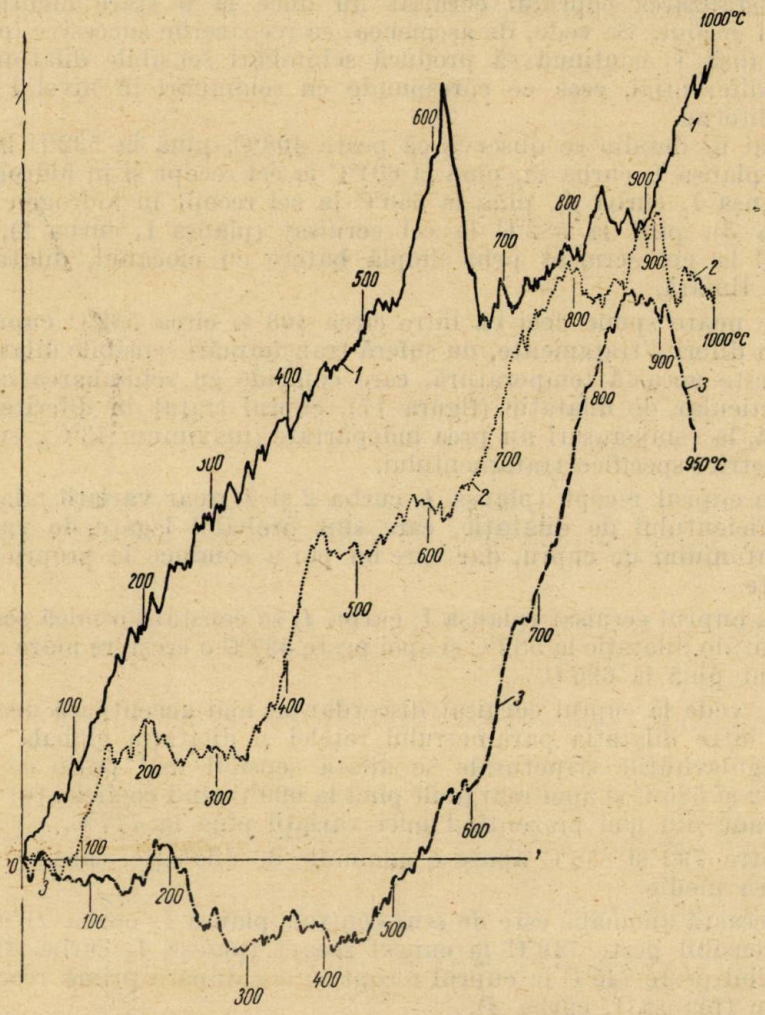


Fig. 19. — Diagrame endoelectric.

— Curba *1*. ——— Cupru recopt.
— Curba *2*. ---------- Cupru ecruisat.
— Curba *3*. — · — · — Comprimat din pulbere de cupru.

Probe cilindrice de 5 g, cu lungime de 20 mm, conductori din fire de molibden de 0,3 mm ∅, încălzire cu 5°C pe minut în argon. Curentul *I* la scara 1 mm = $1{,}1.10^{-7}$ A în înregistrarea originală redusă la tipar la scara 1 mm = $2{,}77.10^{-7}$ A.

maximum la 240°C, de eliberare mai rapidă a unei părţi din energia acumulată la ecruisaj. Această etapă, care se continuă pînă la circa 408°C corespunde, aşa cum s-a mai arătat [12], recristalizării cuprului ecruisat.

Concordanţa între curba de dilataţie şi cea de analiză termică diferenţială este perfectă. Se va vedea mai departe că şi curba curentului endoelectric (fig. 19, curba *1*) oferă acelaşi paralelism.

Revenind la examenul curbelor dilatometrice peste 408°C se constată că recristalizarea cuprului ecruisat nu duce la o stare identică cu a cuprului recopt. Se vede, de asemenea, că recoacerile succesive (curbele *2* şi *4*, planşa I) continuă să producă schimbări sensibile dilatometric şi termic diferenţial, ceea ce corespunde cu schimbări în nivelul energiei libere interne.

Mai în detaliu se observă că peste 408°C, pînă la 532°C la cuprul recopt (planşa I, curba *2*), pînă la 601°C la cel recopt şi în hidrogen şi în aer (planşa I, curba *4*), pînă la 560°C la cel recopt în hidrogen (planşa I, curba *3*), pînă la 532°C la cel ecruisat (planşa I, curba *1*), şi pînă la 548°C la cel ecruisat prin simplă batere cu ciocanul, dilataţia este aproape liniară.

Se poate spune deci că între circa 408 şi circa 532°C cuprul, care a suferit diferite tratamente, nu suferă transformări sensibile dilatometric.

Peste această temperatură, care coincide cu schimbarea coeficientului reticular de dilataţie (figura 17), cuprul tratat în diferite moduri prezintă, la temperaturi nu prea îndepărtate (maximum 73°C), schimbări dilatometrice specifice tratamentului.

La cuprul recopt (planşa I, curba *2* şi *4*) apar variaţii relativ mici ale coeficientului de dilataţie, care sînt probabil legate de variaţii în starea atomului de cupru, dar care nu par a conduce la proprietăţi mai deosebite.

La cuprul ecruisat (planşa I, curba *1*) se constată o mică scădere de coeficient de dilataţie la 532°C şi apoi peste 580°C o creştere mare a acestui coeficient pînă la 690°C.

Se vede la cuprul ecruisat discordanţa, mai accentuată decît la cel recopt, între dilataţia parametrului reţelei şi dilataţia globală. Rezultă că neregularităţile structurale se dilată sensibil mai puţin ca reţeaua între 532 şi 585°C şi apoi mai mult pînă la 690°C cînd coeficientul de dilataţie scade din nou prezentînd mici variaţii pînă la 777°C.

Între 792 şi 888°C apare o anomalie de dilataţie, care se măreşte, peste cea medie.

Această anomalie este de sens contrar (planşa I, curba *1*) celei care apare sensibil peste 749°C la cuprul recopt (planşa I, curba *2*) şi abia perceptibil peste 745°C la cuprul recopt în aer după o primă recoacere în hidrogen (planşa I, curba *4*).

Existenţa unor anomalii de sens contrar la cuprul ecruisat şi la cuprul recopt arată pe deoparte prezenţa şi peste circa 750°C a unei diferenţe sensibile între cuprul recopt şi cel ecruisat, iar pe de altă parte ne face să prevedem marcarea netă a acestei diferenţe în compararea prin analiză termică diferenţială a cuprului ecruisat cu cel recopt.

Această prevedere se constată efectiv (fig. 18, curba *1*) prin anomalia endotermă dintre 797 şi 888°C.

Pe curba de analiză termică diferenţială se vede că peste 500°C şi mai accentuat peste 532°C cuprul ecruisat are pînă la 797°C un domeniu în care energia liberă internă scade continuu. Interpretăm aceasta în sensul că numărul de neregularităţi structurale se micşorează şi se produce o creştere continuă a grăunţilor cristalini.

Anomalia endotermă dintre 797 şi 888°C o considerăm ca un interval în care se produce în cupru o transformare subalotropică cu o relaxare a neregularităţilor structurale sau cu mărirea temporară a numărului lor.

Peste 888°C caracterul exoterm al curbei este reluat şi energia liberă internă continuă să scadă tinzînd să ducă cuprul într-o stare similară celui recopt.

Apare evident că la viteza de încălzire de 5°C pe minut cuprul ecruisat nu ajunge într-o stare identică cu cel recopt nici la 1000°C.

Din compararea curbelor dilatometrice *2* şi *4* din planşa I şi din faptul că parametrul reţelei cuprului variază cu temperatura de recoacere [16], deducem că pentru a obţine un cupru stabilizat prin recoacere este nevoie de o temperatură peste 888°C şi de un timp îndelungat de recoacere.

Determinări în legătură cu aceasta credem că ar prezenta interes, dar nu au făcut obiectul studiului de faţă.

În cazul cuprului recopt în hidrogen (planşa I, curba *3*), peste 560°C începe scăderea coeficientului de dilataţie, care devine nul între 751 şi 881°C. Această scădere bruscă de coeficient de dilataţie corespunde expulzării hidrogenului absorbit în timpul recoacerii şi captiv în neregularităţile structurale. Între 751 şi 881°C efectul de micşorare a volumului prin expulzarea hidrogenului compensează total dilataţia cuprului.

La 881°C se vede că s-a terminat expulzarea hidrogenului, iar dilataţia creşte brusc trecînd la un coeficient de dilataţie apropiat de cel al materialului recopt.

Apare evident că domeniul de anomalie dilatometrică şi termică al cuprului, care se termină la 888°C, coincide în mare parte cu cel de expulzarea hidrogenului şi că ambele fenomene trebuie să fie legate de variaţii în starea de vibraţie a celor doi izotopi stabili ai cuprului [11].

Din cele ce preced se conturează ca transformări subalotropice majore ale cuprului cele de la 50, 130, 408, 532, 792 şi 888°C. Transformarea c_{532} s-a văzut că are caracter reticular (fig. 17), ceea ce face să fie mai puţin marcată în legătură cu neregularităţile structurale, cum este cazul pentru curba de analiză termică diferenţială (fig. 18, curba *1*).

Pe baza celor constatate cu privire la cuprul recopt şi cuprul ecruisat vom examina ce se petrece în timpul încălzirii comprimatelor de pulbere de cupru.

Din punct de vedere dilatometric (planşa II, curba *1*) comprimatele de pulbere de cupru redusă în hidrogen prezintă pînă la 270°C anomalii puţin marcate la o amplificare de cca. 440 ori. Se constată, ca şi la cuprul ecruisat (planşa I, curba *1*) o creştere a coeficientului de dilataţie mai sensibilă peste 130°C. Este de presupus că peste această temperatură are loc şi la pulberea de cupru, ca şi la cuprul ecruisat o recristalizare cu

lipirea particulelor de cupru. Peste 262°C şi mai ales peste circa 410°C dilataţia creşte enorm, aşa că deasupra temperaturii de 665°C nu a mai putut fi înregistrată, cu toate că amplificarea a fost numai de circa 400 ori, iar proba pe care s-a făcut determinarea de numai 11 mm lungime.

Considerăm că recristalizarea cuprului cu lipirea particulelor a dus la închiderea în porii comprimatului, a hidrogenului absorbit la reducerea pulberii şi a aerului absorbit în manipularea ulterioară.

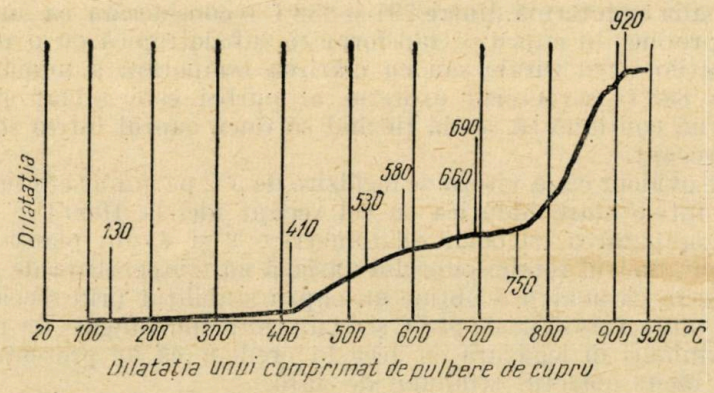


Fig. 20. — Dilataţia unui comprimat de pulbere de cupru. Amplificare cca 220 ori, probă de 5 mm lungime încălzire cu 3°C pe minut, redusă la tipar de 1,23 ori.

Aceste gaze au expandat ulterior peste circa 410°C fără să poată fi expulzate liber şi au determinat mărirea aşa de accentuată a comprimatelor de cupru.

Pentru a putea urmări mersul dilataţiei comprimatelor de pulbere de cupru şi peste 665°C s-a trasat (fig. 20) o curbă de dilataţie, cu amplificare mică (cca. 220 ori), pe o probă de numai 5 mm lungime.

Pe această curbă de dilataţie apar schimbări la 130, 410 şi 530°C în concordanţă cu cele de la cupru recopt şi de la cel ecruisat, ceea ce arată că este vorba de transformări subalotropice ale cuprului. Se observă că în domeniul de temperatură 690—730°C se produce o micşorare bruscă a expansiunii datorită gazelor captive şi că acest domeniu este cuprins în cel de expulzarea hidrogenului din cupru. Peste 750°C dilataţia creşte şi mai mult ca în etapele precedente, iar peste 920°C dilataţia devine nulă, ceea ce socotim că corespunde terminării degazeificării materialului.

Şi din punctul de vedere al analizei termice diferenţiale fenomenele pot fi urmărite foarte clar. Comprimatul de pulbere de cupru are o căldură specifică mult mai mare decît cuprul recopt, iar conductibilitatea termică a cuprului recopt e mai mare decît a pulberii comprimate. Aşa fiind încălzirea comprimatului din pulbere are loc mai încet (fig. 18, curba *2*) decît încălzirea cuprului recopt şi apare efectul endoterm cu minimul la 85°C.

Chiar de la 50°C şi mai accentuat după 85°C peste efectul endoterm — datorit căldurii specifice şi conductibilităţii termice — se suprapune un efect exoterm în salturi datorit eliberării unei părţi din energia liberă

internă acumulată în parte în timpul comprimării pulberii de cupru şi în parte la suprafaţa grăunţilor acestei pulberi.

Simultan cu acest proces începe fenomenul de recristalizare a cuprului.

Efectul exoterm depăşeşte pe cel endoterm după 282°C şi creşte rapid pînă la 410°C.

La 485°C apare un prim minim în efectul exoterm. El coincide cu momentul în care faza de recristalizare cu lipirea particulelor de cupru s-a încheiat iar expulzarea gazelor nu mai este uşor posibilă, ele determinînd dilataţia din ce în ce mai mare a comprimatului. Lăsînd la o parte expansiunea gazelor, restul fenomenului este similar celui care are loc în cuprul ecruisat, cu deosebirea că primul efect exoterm devine minim la 485°C la pulbere faţă de 408°C la cuprul ecruisat. Aceasta se datoreşte probabil faptului că pulberea de cupru este mai impură decît cuprul spectral pur ecruisat şi aşa cum s-a stabilit [12] — este vizibil în figura 16 — temperatura de sfîrşit al recristalizării se ridică.

Peste 585°C gazele din porii cuprului se comprimă continuu din cauza dilataţiei şi produc un efect exoterm. Simultan energia liberă internă continuă să scadă, ca şi la cuprul ecruisat, şi dă tot un efect exoterm suprapus, ceea ce explică amplitudinea efectului exoterm peste 532°C. Pe măsură ce gazele din pori şi din neregularităţile structurale pot ieşi din material presiunea lor scade iar efectul exoterm corespunzător lor se micşorează.

Efectul endoterm constatat la cuprul ecruisat între 797 şi 888°C este acoperit de cele exoterme aşa încît nu mai poate fi distins, decît poate în denivelarea ceva mai marcată dintre 820 şi 884°C. Peste 937°C se vede, că efectul exoterm datorit comprimării gazelor a dispărut rămînînd numai cel corespunzător micşorării energiei libere interne, tinzînd către cea a cuprului recopt utilizat ca etalon. Atragem atenţia că energia liberă internă a etalonului de cupru recopt creşte cu temperatura, în timp ce la cuprul ecruisat şi la pulbere ea scade, tinzînd să ajungă la nivelul la acea temperatură a celei a cuprului recopt.

Cele constatate pe baza determinărilor dilatometrice şi termice diferenţiale îşi au ecoul şi în comportarea materialelor studiate, din punct de vedere *endoelectric* [1].

În figura 19 sînt redate curbele curentului endoelectric.

La cuprul recopt curba curentului endoelectric (fig. 19, curba *1*) are o asemănare frapantă cu curba $N(E)$ în funcţie de E pentru un monocristal de cupru. Abaterile sînt datorite caracterului policristalin al materialului şi neregularităţilor structurale.

La cuprul ecruisat (fig. 19, curba *2*) neregularităţile structurale introduse în plus dau abateri mari de la curba cuprului recopt. Curentul endoelectric este mai mic şi tinde la temperaturi ridicate spre cel al cuprului recopt.

La comprimatele de pulbere de cupru abaterile sînt şi mai mari curentul devenind la un moment dat negativ.

Fără a putea face o analiză de detaliu ca la studiul dilatometric sau cel termic diferențial se poate spune totuși, că și diagramele endoelectrice marchează transformările care au loc.

Ceea ce reiese clar este similitudinea de comportare între pulberile comprimate și cuprul ecruisat (fig. 19, curbele *2* și *3*). Prezența gazelor în pulberea comprimată aduce evident abateri însemnate.

Studiul pe pulberi în prealabil degazeificate va permite probabil deducții mai concludente.

Examenul dilatometric al comprimatelor din pulberi de cupru cu adaose de alumină aduce completări interesante celor ce preced.

Figurile 2, 3 și 4 din planșa II redau dilatația pînă la 950°C a comprimatelor de cupru amestecat mecanic respectiv cu 1,3 și 5% alumină, din pulberile și în condițiile menționate în cele ce preced.

Se observă faptul că adaosul de 1% alumină (planșa II, curba *2*) creează o porozitate suficientă pentru a permite ieșirea din pori a gazelor în timpul încălzirii.

Expulzarea hidrogenului din neregularitățile structurale este credem marcată de palierul de la 600—635°C și de cel de la 741—840°C. După 915°C dilatația devine aproape nulă, ceea ce corespunde eliminării totale a gazelor și trecerii cuprului într-o stare cu minimum de pori, ca și în cazul pulberii de cupru curat (fig. 20) peste 920°C.

Între 70 și 175°C se constată anularea dilatației. Deoarece acest fenomen lipsește la pulberea de cupru (planșa II, curba *1*), socotim că el se datorește unei contracții a aluminei sub acțiunea forțelor de compresiune exercitate de tendința de lipire a particulelor de cupru în procesul de recristalizare, care s-a arătat, că are loc.

Mărirea procentului de alumină adăogată mecanic nu produce moficări sensibile în desfășurarea proceselor.

Se remarcă că dilatația devine din ce în ce mai liniară, păstrînd însă domenii de anomalii (planșa II curbele *3* și *4*).

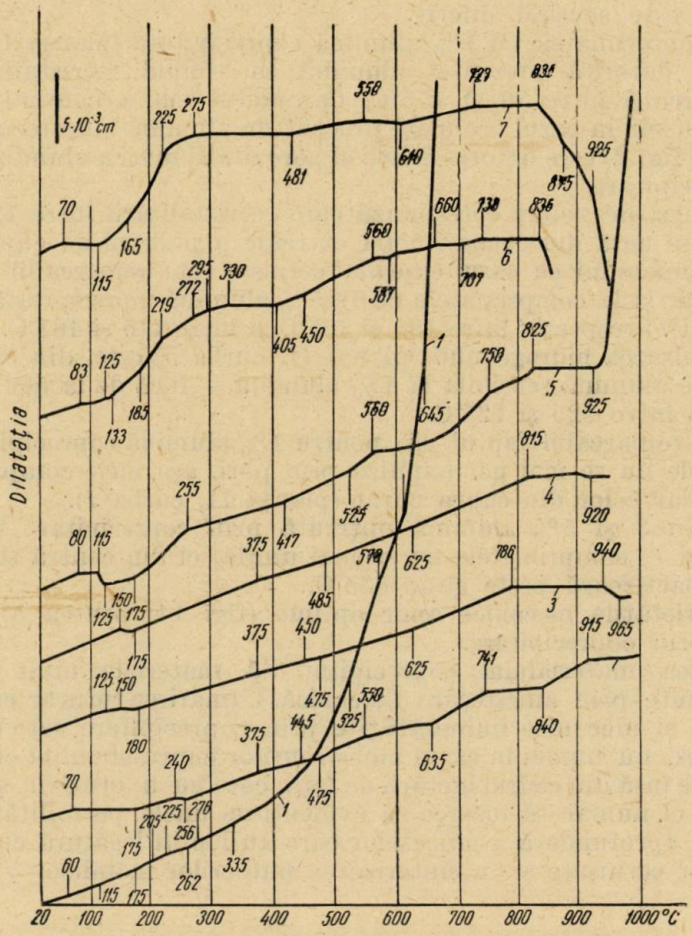
Anomaliile se deplasează către temperaturi mai ridicate. Contracția dintre 70 și 175° la comprimatele cu 1% alumină se ridică la 100—180°C la cele cu 3% alumină și la 150—175°C la cele cu 5% alumină. Interpretăm aceasta în sensul că efectul recristalizării cuprului este mai puțin sensibil, din cauza spațiilor mai mari ocupate de alumină.

Expulzarea hidrogenului din neregularitățile structurale cu micșorarea de volum pe care o produce este, din aceiași cauză aparentă la temperaturi mai ridicate și anume între 786 și 965°C la comprimatele cu 3% alumină și între 815 și 920°C la cele cu 5% alumină.

Variația durității Brinell în funcție de conținutul de alumină arată (fig. 12) pe pastilele sinterizate, un optim pentru 1% alumină amestecată mecanic.

După represare și resinterizare duritatea crește cu conținutul de alumină (fig. 13).

Prezența aluminei amestecată mecanic, chiar numai 1%, creează o porozitate suficientă pentru eliminarea gazelor fără umflarea comprimatelor.



Planșa II. Dilatația comprimatelor din pulberi.

— Curba *1*. Pulbere de cupru comprimată la 3 t/cm², după reducere în H_2 timp de 5 ore.

— Curba *2*. Pulbere de cupru amestecată mecanic cu 1% alumină, redusă în H_2 și comprimată la 10 t/cm².

— Curba *3*. Idem cu 3% alumină.

— Curba *4*. Idem cu 5% alumină.

— Curba *5*. Pulbere de cupru cu 1% alumină obținută prin coprecipitare chimică, în condițiile menționate în text comprimată la 10 t/cm².

— Curba *6*. Idem, cu 3% alumină.

— Curba *7*. Idem cu 5% alumină.

Înregistrările dilatometrice originale au avut dilatația de 5.10^{-3}cm egală grafic cu 22,5 mm, pentru probe de 11 mm lungime.

În cazul comprimatelor din pulberi în care alumina s-a obținut în urma coprecipitării, aspectul curbelor dilatometrice (planșa II, fig. 5—7) este sensibil diferit.

La comprimatele cu 1% alumină coprecipitată (planșa II, curba 5) contracția datorită prezenței aluminii în timpul recristalizării apare foarte marcată între 80 și 175°C. Caracterul mai accentuat al acestei contracții decît în cazul aceluiași procent de alumină amestecată mecanic (planșa II, fig. 2) este datorit finetii și porozității mari a aluminei obținută prin coprecipitare.

Variația de volum corespunzătoare recristalizării între 125 și 417°C apare foarte netă din cauza finetei extreme a pulberii de cupru, Paralelismul fenomenului cu cazul cuprului ecruisat este remarcabil și se manifestă similar și la comprimatele cu 3 și 5% alumină coprecipitată (planșa II curbele 6 și 7) respectiv între 183 și 405°C și între 115 și 481°C.

Expulzarea hidrogenului (planșa II, curba 5) este, din cauza finetii peliculei de alumină sensibilă la 1% alumină — încă de la 560°C și foarte accentuată între 825 și 925°C.

Este remarcabil faptul că, pentru 1% alumină coprecipitată, după 925°C gazele nu se mai pot expulza prin pori, așa încît comprimatele se umflă similar celor din cupru curat (planșa II, curba 1).

Pentru 3 și 5% alumină obținută prin coprecipitare (planșa II, curbele 6 și 7) comprimatele nu se mai umflă, ci din contră se contractă și se compactizează peste circa 835°C.

Proprietățile mecanice apar optime (fig. 14) pentru 5% alumină obținută prin coprecipitare.

Finetea materialului coprecipitat dă materiale mult superioare celor obținute prin amestecare mecanică. Urmărirea tuturor caracteristicilor fizice și mecanice îmbunătățite prin coprecipitare este de un deosebit interes, nu numai în cazul amestecurilor cupru-alumină ci în genere. Aceasta iese însă din cadrul lucrării de față, care nu a urmărit să epuizeze problema, ci numai să încerce să evidențieze unele posibilități, de descifrare mai aprofundată a proceselor care au loc în legătură cu încălzirea materialelor ecruisate și cu sinterizarea pulberilor metalice.

IV. CONCLUZII

Din cele ce preced se pot trage unele concluzii de interes mai general și anume :

1. Studiul dilatometric, analiza termică diferențială și trasarea curbelor *endoelectrice* [1] fac posibilă descifrarea mai în detaliu a schimbărilor, care au loc în timpul încălzirii în metalele ecruisate, în comprimatele de pulberi metalice și metalo-ceramice, în raport cu schimbările corespunzătoare din metalele recoapte.

2. Între evoluția termică a materialelor metalice ecruisate și cea a comprimatelor din pulberi există o perfectă analogie. Energia internă acumulată în timpul ecruisării joacă un rol similar cu energia acumulată în neregularitățile structurale de la suprafața pulberilor metalice.

3. Se confirmă existența și la comprimatele din pulberi a unui domeniu de recristalizare la încălzire, cuprins între 50 și circa 485°C.

Se constată — pe cupru ecruisat — că între 792 și 888°C există un domeniu probabil de relaxare a neregularităților structurale ale cuprului, care se suprapune peste domeniul de maxim de eliminare a hidrogenului absorbit în timpul încălzirii în hidrogen sub 600°C.

4. Transformările *subalotropice* [13] ale metalelor joacă un rol important în evoluția termică a materialelor ecruisate și a comprimatelor din pulberi.

5. Utilizarea în cermeturi și alte comprimate din pulberi, în care elementele constitutive sînt nemiscibile, a preparării pulberilor prin coprecipitare duce la proprietăți superioare.

6. În cazul cuprului este posibilă obținerea în mod economic a unor amestecuri foarte fine de cupru și alumină utilizînd coprecipitarea chimică a sulfatului bazic de cupru și hidroxidului de aluminiu.

7. Studii sistematice de detaliu pe căile indicate pot lămuri multe din problemele puse de metalurgia pulberilor.

Primită la redacție la data de 18 mai 1962.

СИНТЕТИЗАЦИЯ ПОРОШКОВ МЕДИ И МЕДЬ-ОКИСИ АЛЮМИНИЯ СРАВНИТЕЛЬНО С ТЕРМИЧЕСКОЙ ЭВОЛЮЦИЕЙ МЕДИ

РЕЗЮМЕ

Изучается термическая эволюция спектрально чистой наклепанной меди и прессованных заготовок (именуемых далее крышко-заготовками) из медного порошка, из механически смешанных порошков меди и окиси алюминия, и из порошков меди и окиси алюминия, полученных путем совместного химического осаждения, сравнительно с отожженной медью.

Делаются следующие выводы, представляющие общее значение.

1. Дилатометрическое изучение, дифференциальный термический анализ и построение „эндоэлектрических" кривых [1], дают возможность более подробного объяснения превращений, происходящих во время нагрева в наклепанных металлах, в запрессованных заготовках из металлических порошков и металлокерамических изделиях, сравнительно с соответствующими изменениями в отожженных металлах.

2. Между термической эволюцией металлических наклепанных металлов и эволюцией заготовок из металлических порошков существует полная аналогия. Внутренняя энергия, накопленная во время наклепа, играет роль, сходную с энергией, накопленной в структурных искажениях на поверхности металлических порошков.

3. Подтверждается существование и в порошковых заготовках области рекристаллизации при нагреве, лежащей между 50 и приблизительно 485°C.

Устанавливается — на примере наклепанной меди — что между 792 и 888°C существует вероятная область релаксации структурных искажений меди, налагающаяся на область максимального выделения водорода, поглощенного во время нагрева в водороде ниже 600°C.

4. „Субаллотропные" превращения 13 металлов играют важную роль в термической эволюции наклепанных металлов и порошковых заготовок.

5. Применение в металлокерамических и других порошковых заготовках, составные элементы которых химически несоединимы, метода приготовления порошков путем совместного осаждения ведет к получению высоких свойств.

6. В случае меди возможно экономичное получение очень тонких смесей меди со смесью алюминия путем применения совместного осаждения основного медного купороса и гидроокиси алюминия.

7. Систематические детальные исследования в указанных направлениях помогут выяснить многие вопросы, выдвигаемые порошковой металлургией.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Медный порошок, полученный электролитическим путем. Увеличение 450 : 1.

Рис. 2. — Синтетизированная заготовка из механически гомогенизированного порошка Cu + 1 % (g) Al_2O_3. Нетравленная. Увеличение 450 : 1.

Рис. 3. — Синтетизированная заготовка из механически гомогенизированного порошка Cu +3 % (g) Al_2O_3. . Нетравленная. Увеличение 450: 1.

Рис. 4. — Синтетизированная заготовка из механически гомогенизированного порошка Cu + 10 %(g)Al_2O_3. Нетравленная. Увеличение 450 : 1.

Рис. 5. — Порошок Cu — Al_2O_3, полученный совместным осаждением. Увеличение 450 : 1.

Рис. 6. — Синтетизированная заготовка из порошка Cu + 1 %(g) Al_2O_3, полученного совместным осаждением. Нетравленная. Увеличение 450: 1.

Рис. 7. — Синтетизированная заготовка из порошка Cu + 3 % (g) Al_2O_3, полученного совместным осаждением. Нетравленная. Увеличение 450: 1.

Рис. 8. — Синтетизированная заготовка из порошка Cu + 10 % (g) Al_2O_3, полученного совместным осаждением. Нетравленная. Увеличение 450: 1.

Рис. 9. — Изменение объемного веса механически гомогенизированных и осажденных порошков в зависимости от содержания окиси алюминия: *A* — механическая гомогенизация; *B* — совместное осаждение.

Рис. 10. — Изменение объемного веса синтетизированных заготовок (кривые *A* и *B*) и повторно прессованных и синтетизированных заготовок (кривые A_1 и B_1) в зависимости от содержания окиси алюминия: *A* и A_1 — механическая гомогенизация; *B* и B_1 — совместное осаждение.

Рис. 11. — Изменение пористости синтетизированных заготовок (кривые *A* и A_1) и повторно прессованных и синтетизированных заготовок (кривые *B* и B_1) в зависимости от содержания окиси алюминия: *A* — механическая гомогенизация; *B* — совместное осаждение.

Рис. 12. — Изменение твердости синтетизированных заготовок в зависимости от содержания окиси алюминия: *A* — механическая гомогенизация; *B* — совместное осаждение.

Рис. 13. — Изменение твердости синтетизированных после повторной прессовки заготовок в зависимости от температуры отжига.

A — Cu + 1% (g) Al_2O_3, механическая гомогенизация
B — Cu + 3% (g) Al_2O_3 ,, ,,
C — Cu + 5% (g) Al_2O_3 ,, ,,
D — Cu + 10% (g) Al_2O_3 ,, ,,

Рис. 14. — Изменение твердости синтетизированных после повторной прессовки заготовок в зависимости от температуры отжига.

A — Cu + 1% (g) Al_2O_3, совместное осаждение
B — Cu + 3% (g) Al_2O_3 ,, ,,
C — Cu + 5% (g) Al_2O_3 ,, ,,
D — Cu + 10% (g) Al_2O_3 ,, ,,

Рис. 15. — Разность энергии ΔP деформированной кручением и отожженной меди; изменение $\Delta\rho$ удельного электрического сопротивления и твердости по Виккерсу, обоих в зависимости от температуры отжига деформированной товарночистой меди. Деформация при кручении $nd/l = 1{,}87$, где l — длина образца, d — диаметр и n — количество поворотов. Нагрев 6°C в минуту. Рис. по [12].

Рис. 16. — Разность энергии ΔP как на предыдущем рисунке для различных ступеней поворота. $nd/l =$ для кривой a — 3,03; для кривой b — 2,15; для кривой c — 1,41; для кривой d — 0,94 и для кривой e — 0,47.

Вкладка I. Расширение спектрографически чистой меди по Джонсону Матею (99,999% Cu). Образец длиной в 22 мм.

Кривая 1. — Расширение наклепанной меди.

Кривая 2. — Расширение меди, отожженной в воздухе при 950°C.

Кривая 3. — Расширение меди, отожженной в водороде.

Кривая 4. — Расширение меди, отожженной в водороде при 600°C в течение 1 часа, нагретой в воздухе со скоростью 3°C в минуту и охлажденной вместе с печью.

Кривая 5. — Расширение предыдущего образца после ковки под молотом.

Оригинальные записи показали расширение 5.10^{-3} см, равное графически 47,5 мм для образца длиной в 22 мм.

Нагрев образцов производился со скоростью 3°C в минуту.

Рис. 17. — Изменение параметра сетки чистой меди 99,998% Cu в зависимости от температуры [20].

Рис. 18. — Дифференциальные термические анализы. Кривая 1. — Наклепанная медь с медным отожженным образцом. Кривая 2. — Медный порошок под давлением 3 т/см² с образцом отожженной меди. Скорость нагрева около 5°C в минуту.

Рис. 19. — Эндоэлектрические диаграммы. Кривая 1. — Отожженная медь. Кривая 2. — Наклепанная медь. Кривая 3. — Заготовка из порошковой меди. Цилиндрические образцы весом в 5 г и длиной в 20 мм, провода из молибденовой проволоки ∅ 0,3мм, нагретые со скоростью 5°C в минуту в аргоне. Ток I представлен в оригинальной записи в масштабе 1 мм = $1{,}1.10^{-7}$ a; при печатании масштаб уменьшен до 1 мм = ... a.

Рис. 20. — Расширение заготовки из порошковой меди. Усиление примерно в 220 раз, образец длиной в 5 мм, нагрев 3°C в минуту.

Вкладка II. Расширение порошковых заготовок.

Кривая 1. — Медный порошок, спрессованый под давлением 3 т/см² после восстановления в H_2 в течение 5 часов.

Кривая 2. — Медный порошок, смешанный механически с 1% окиси алюминия, восстановленноый в H_2, спрессованный под давлением 10 т/см².

Кривая 3. — То же с 3% окиси алюминия.

Кривая 4. — То же с 5% окиси алюминия.

Кривая 5. — Медный порошок с 1% окиси алюминия, полученный путем совместного химического осаждения, в упомянутых в изложении условиях, спрессованный под давлением 10 т/см².

Кривая 6. — То же с 3% окиси алюминия.

Кривая 7. — То же с 5% окиси алюминия.

Оригинальные дилатометрические записи показали расширение в 5.10^{-3} см, равное графически 22,5 мм для образца длиной в 11 мм.

FRITTAGE DES POUDRES DE CUIVRE ET DE CUIVRE-ALUMINE ET COMPARAISON AVEC L'ÉVOLUTION THERMIQUE DU CUIVRE

RÉSUMÉ

Les auteurs ont étudié l'évolution thermique, par rapport au cuivre recuit, du cuivre spectralement pur et écroui, ainsi que celle des comprimés de poudres de cuivre, de cuivre et d'alumine mélangées mécaniquement et de cuivre et d'alumine obtenus par coprécipitation chimique.

Ils ont abouti aux conclusions suivantes, d'un intérêt plus général :

1. L'étude dilatométrique, l'analyse thermique différentielle et le traçage des courbes « endoélectriques » [1] ont permis le déchiffrement plus détaillé des modifications qui ont lieu, pendant le chauffage, dans les métaux écrouis et les comprimés de poudres métalliques et métalo-céramiques, modifications qui sont en rapport avec les changements correspondants qui se produisent dans les métaux recuits.

2. Il existe une analogie parfaite entre l'évolution thermique des matériaux métalliques écrouis et celle des comprimés de poudres. L'énergie interne accumulée durant l'écrouissage joue un rôle semblable à celui de l'énergie accumulée dans les irrégularités structurales existant à la surface des poudres métalliques.

3. L'existence d'un domaine de recristallisation, dû au chauffage, et compris entre 50° et env. 485°C, est également confirmée pour les comprimés de poudres.

Pour le cuivre écroui, on constate que, entre 792° et 888°C, il existe un domaine probable de relaxage des irrégularités structurales du cuivre, qui se superpose au domaine de l'élimination maximum de l'hydrogène absorbé pendant le chauffage dans l'hydrogène à une température inférieure à 600°C.

4. Les transformations « sous-allotropiques » [13] des métaux jouent un rôle important dans l'évolution thermique des matériaux écrouis et des comprimés de poudres.

5. L'utilisation dans des « cermets » et autres comprimés de poudres, dont les éléments constitutifs sont non miscibles, de poudres préparées par coprécipitation, conduit à des résultats supérieurs.

6. Dans le cas du cuivre il est possible d'obtenir économiquement des mélanges très tenus de cuivre et d'alumine, par la coprécipitation chimique du sulfate basique de cuivre et de l'hydroxyde d'aluminium.

7. Des études de détail systématiques faites par les voies indiquées, pourraient élucider plus d'un problème de la métallurgie des poudres.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Poudre de cuivre obtenue électrolytiquement. Grossissement 450 : 1.

Fig. 2. — Masse compacte obtenue par frittage d'un mélange de cuivre en poudre contenant 1 % (g) d'Al_2O_3, homogénéisé mécaniquement. Non attaquée. Grossissement 450 : 1.

Fig. 3. — Masse compacte obtenue par frittage d'un mélange de cuivre en poudre contenant 3 % (g) d'Al_2O_3, homogénéisé mécaniquement. Non attaquée. Grossissement 450 : 1.

Fig. 4. — Masse compacte obtenue par frittage d'un mélange de cuivre en poudre contenant 10 % (g) d'Al_2O_3, homogénéisé mécaniquement. Non attaquée. Grossissement 450 : 1.

Fig. 5. — Cu—Al_2O_3, poudre obtenue par coprécipitation. Grossissement 450 : 1.

Fig. 6. — Masse compacte obtenue par frittage d'un mélange de cuivre en poudre contenant 1 % (g) d'Al_2O_3 coprécipité. Non attaquée. Grossissement 450 : 1.

Fig. 7. — Masse compacte obtenue par frittage d'un mélange de cuivre en poudre contenant 3 % (g) d'Al_2O_3 coprécipité. Non attaquée. Grossissement 450 : 1.

Fig. 8. — Masse compacte obtenue par frittage d'un mélange de cuivre en poudre contenant 10 % (g) d'Al_2O_3 coprécipité. Non attaquée. Grossissement 450 : 1.

Fig. 9. — Variation du poids volumétrique des poudres homogénéisées mécaniquement et des poudres coprécipitées. en fonction du contenu d'alumine.

A — Homogénéisation mécanique ; *B* — coprécipitation.

Fig. 10. — Variation du poids volumétrique des comprimés frittés (courbes *A* et *B*) et des comprimés repressés et refrittés (courbes A_1 et B_1), en fonction de la teneur en alumine.

A et A_1 — Homogénéisation mécanique ; *B* et B_1 — coprécipitation.

Fig. 11. — Variation de la porosité des comprimés frittés (courbes *A* et *B*) et des comprimés repressés et refrittés (courbes A_1 et B_1), en fonction du contenu d'alumine.

A — Homogénéisation mécanique ; *B* — coprécipitation.

Fig. 12. — Variation de la dureté des comprimés frittés, en fonction du contenu d'alumine.

A — Homogénéisation mécanique ; *B* — coprécipitation.

Fig. 13. — Variation de la dureté des comprimés frittés après repressage, en fonction de la température de recuit.

A — Cu + 1 % (g) Al_2O_3, homogénéisation mécanique ; *B* — Cu + 3 % (g) Al_2O_3, homogénéisation mécanique ; *C* — Cu + 5 % (g) Al_2O_3, homogénéisation mécanique ; *D* — Cu + + 10 % (g) Al_2O_3, homogénéisation mécanique.

Fig. 14. — Variation de la dureté des comprimés frittés après repressage, en fonction de la température de recuit.

A — Cu + 1 % (g) Al_2O_3, coprécipitation ; *B* — Cu + 3 % (g) Al_2O_3, coprécipitation ; *C* — Cu + 5 % (g) Al_2O_3, coprécipitation ; *D* — Cu + 10 % (g) Al_2O_3, coprécipitation.

Fig. 15. — Différence d'énergie ΔP entre le cuivre déformé par torsion et le cuivre recuit ; variation $\Delta\rho$ de la résistivité électrique et dureté Vickers, le tout en fonction de la température de recuit du cuivre déformé et commercialement pur. Déformation à la torsion $nd/l = 1{,}87$, où l est la longueur de l'éprouvette, d son diamètre et n le nombre de torsions. Chauffage à raison de 6°C par minute. Fig. d'après [12].

Fig. 16. — Différence d'énergie ΔP, comme dans la figure précédente, à différents degrés de torsion. nd/l pour la courbe $a = 3{,}03$; pour la courbe $b = 2{,}15$; pour la courbe $c = 1{,}41$; pour la courbe $d = 0{,}94$ et pour la courbe $e = 0{,}47$.

Planche I. — Dilatation du cuivre « Johnson Matheu » spectrographiquement pur (99,999 Cu). Echantillon de 22 mm de longueur.

— Courbe *1*. Dilatation du cuivre écroui.

— Courbe 2. Dilatation du cuivre recuit à l'air jusqu'à 950°C.

— Courbe *3*. Dilatation du cuivre recuit dans l'hydrogène.

— Courbe *4*. Dilatation du cuivre recuit dans l'hydrogène à 600°C pendant une heure, chauffé à l'air à raison de 3°C par minute et refroidi avec le four.

— Courbe *5*. Dilatation de l'échantillon précédent après sa déformation par martelage.

Les enregistrements originaux indiquaient une dilatation de 5.10^{-3} cm, égale graphiquement à 47,5 mm, pour un échantillon de 22 mm de longueur.

Le chauffage des échantillons a été fait à raison de 3°C par minute.

Fig. 17. — Variation du paramètre du réseau d'un cuivre à 99,998 % de Cu. en fonction de la température [20].

Fig. 18. — Analyses thermiques différentielles.
— Courbe *1.* ——— cuivre écroui et étalon de cuivre recuit ;
— Courbe *2.* — — — poudre de cuivre comprimée à 3 tonnes/cm² et étalon de cuivre recuit.
Vitesse de chauffage environ 5°C par minute.
Fig. 19. — Diagrammes endoélectriques.
— Courbe *1.* ——— cuivre recuit.
— Courbe *2.* ..... cuivre écroui ;
— Courbe *3.* —·—·—· comprimé de poudre de cuivre.
Échantillons cylindriques pesant 5 g et longs de 20 mm, conducteurs en fil de molybdène de 0,3 mm de diamètre, chauffage à raison de 5°C par minute dans l'argon. Courant *I* à l'échelle d'un mm = $1{,}1.10^{-7}$ A sur l'enregistrement d'origine, réduit à l'impression à l'échelle 1 mm = $2{,}77.10^{-7}$ A.
Fig. 20. — Dilatation d'un comprimé de poudre de cuivre. Amplification 220 fois environ, échantillon de 5 mm de longueur, chauffage à raison de 3°C par minute, réduite à l'impression 1,23 fois.
Planche II. — Dilatation des comprimés de poudres.
— Courbe *1.* — Poudre de cuivre comprimée à 3 t/cm², puis réduction par l'hydrogène pendant 5 heures.
— Courbe *2.* — Poudre de cuivre, mélangée mécaniquement avec 1 % d'alumine réduite dans l'hydrogène et comprimée à 10 t/cm².
— Courbe *3.* — Idem, mais avec 3 % d'alumine.
— Courbe *4.* — Idem, mais avec 5 % d'alumine.
— Courbe *5.* — Poudre de cuivre à 1 % d'alumine, obtenue par coprécipitation chimique dans les conditions mentionnées dans le texte et comprimée à 10 t/cm².
— Courbe *6.* — Idem, mais avec 3 % d'alumine.
— Courbe *7.* — Idem, mais avec 5 % d'alumine.
Les enregistrements dilatométriques originaux indiquaient une dilatation de 5.10^{-3} cm, égale sur le graphique à 22,5 mm, pour des échantillons de 11 mm de longueur.

BIBLIOGRAFIE

1. O. Bolgiu, Revue de Métallurgie, Acad. R.P.R., **4**, *2*, 83 (1959) ; St. cercet. metalurg., **4**, *4*, 477 (1960).
2. Е. М. Савицкий, А. И. Власов, Цветные металлы, **7**, 72 (1960).
3. C. Kabaiama, Sumitomo Electr., Rev., *14*, 54—59 (1960).
4. K. M. Zwilsky, Planseeberichte, **8**, *3*, 146 (1960).
5. C. S. Laudau, J. Australian Inst. Met., **7**, *1*, 63 (1962).
6. G. Charlot, D. Bézier, *Méthodes modernes d'analyse quantitative minérale.* Masson et C-ie éditeur, Paris, 291, 296, 304, 369 (1945).
7. B. V. Nęcrasov, *Curs de chimie generală.* Ed. tehnică, Bucureşti, 532, 661 (1951).
8. F. P. Treadwell, *Manuel de Chimie Analytique.* Dunod, Paris, **I**, 106, 221 (1924) ; **II**, 84, Paris (1947).
9. C. G. Maier, Trans. AIME, *122*, 121 (1936).
10. L. S. Darken, R. W. Gurry, *Physical Chemistry of Metals.* 69, Mc Grow-Hill Book Company, Inc., New York, Toronto, London (1953).
11. O. Bolgiu, St. cercet. metalurg., 4 (1961) ; Rev. Roumaine de Métallurgie, 1 (1962).
12. L. M. Clarebrough, M. E. Hargreaves, J. Australian Inst. of Metals, 3, 1 mai, 31 (1958).
13. O. Bolgiu, M. Bolgiu, St. cercet. metalurg., **7**, *1*, 7 (1962).
14. W. Hume-Rothery, K. W. Andrews, J. Inst. Met., **68**, 19 (1942).
15. D. S. Eppelsheimer, R. R. Penman, Physica, *16*, 792 (1950).
16. C. Crussard, F. Aubertin, Rev. Mét., *46*, 354 (1949).
17. J. W. Richards, Tr. Amer. Soc. Met., *30*, 326 (1942).
18. P. Hidnert, H. S. Krider, J. Res. Nat. Bur. Stand., *39*, 419 (1947).
19. M. P Slavinski, *Proprietăţile fizico-chimice ale elementelor.* Ed. tehnică, 55, 62 (1957).
20. W. Hume-Rothery, K. W. Andrews, J. Inst. Met., *68*, 19 (1942).

CONTRIBUȚII LA ELABORAREA MATERIALELOR Fe-GRAFIT ȘI Fe-Cu-GRAFIT

DE

A. DOMȘA, A. PALFALVI, I. BOTHA, V. NICOLAE, H. COLAN, L. SANDOR, M. FILIPESCU, M. PECULEA și V. CONSTANTINESCU

În ultimii ani se utilizează în construcția de mașini pe scară din ce în ce mai largă materiale antifricțiune obținute prin metodele metalurgiei pulberilor. Cererile tot mai numeroase din partea uzinelor din țară de a aplica astfel de materiale la noile tipuri de mașini aflate în construcție au făcut necesară efectuarea cercetării ale cărei rezultate fac obiectul prezentului studiu.

Lucrările existente în acest domeniu nu pot încă da recomandări general valabile pentru un proces de fabricație a unor piese cu proprietăți date. Cauza este pe de o parte utilizarea unor pulberi foarte diferite ca natură și proprietăți, iar pe de altă parte, datele asupra comportării în exploatare sînt foarte puține și contradictorii [1].

Lucrarea de față prezintă rezultatele cercetării influenței factorilor tehnologici și a compoziției chimice asupra proprietăților materialelor Fe-grafit și Fe-Cu-grafit pentru lagăre, cu scopul stabilirii tehnologiei aplicabile pulberilor elaborate după procedeele studiate de autori [2], [3], [4]. Ținîndu-se seama de posibilitățile variate de aplicație a acestor produse, cercetarea are și scopul de a delimita domeniul de utilizare a lagărelor poroase, a căror elaborare a format obiectul unor cercetări îndelungate ale colectivului *).

I. MATERIALE Fe-GRAFIT

Comportarea în exploatare a lagărelor autolubrifiante Fe-grafit fiind în mare măsură condiționată de porozitatea controlată și de structura feritoperlitică, sau perlitică — lipsită de cementită liberă —, se impune găsirea

*) Comunicarea *Cercetări în problema elaborării pieselor de mașini din pulberi metalice*. Sesiunea științifică a cadrelor didactice de la Institutul politehnic Cluj, din 26 februarie 1955.

acelor limite ale parametrilor tehnologici și ale compoziției inițiale, în cadrul cărora să fie asigurate aceste condiții. În cazul procentajelor mai ridicate de grafit, pentru evitarea apariției cementitei libere s-a preconizat și experimentat sinterizarea în trepte.

Caracteristicile pulberilor utilizate sînt date în tabela 1, iar compoziția și regimurile tehnologice experimentate, în tabela 2.

Tabela 1

Pulberea	Fe tot. %	C. max. %	O_2 max. %	Densitate de umplere g/cm³	Densitate de scăd. g/cm³	Granulația
FREM tratat	98	0,09	15	1,86	2,5—3,0	Compoziția granulometrică N.I.
Grafit	—	—	—	0,35	—	90 % sub 0,06

Tabela 2

Comprimate	Grafit %	Presare tf/cm²	Sinterizare	
			°C	min
Pastile	0 și 4	1, 2,... 9, 2 ; 4 ; 7 ; (represare)	Presinterizare 800	60
			Sinterizare 1 050	10—25
Bucșe	2, 3 și 4	4,6	1 050	30

Porozitatea materialelor realizate pe baza unei pulberi de fier cu compoziție granulometrică constantă (normă internă) variază după presare și în diferite etape ale sinterizării în funcție de procentajul de grafit adăugat și de presiunea de presare (fig. 1).

După figura 1 rezultă efectul grafitului asupra creșterii compactității, fenomen explicabil prin acțiunea sa de lubrifiere [5]. Comportarea amestecurilor cu grafit sub 4% se plasează în domeniul limitat de cele două perechi de curbe din aceeași figură.

Materialele cu o porozitate totală peste 20% pot înmagazina o cantitate suficientă de ulei pentru a-și asigura o autolubrifiere îndelungată (6 luni). După cum reiese din figura 1 pentru realizarea acestei porozități se limitează regimul de presare la presarea simplă între 7, respectiv 4 tf/cm², corespunzător procentajelor de 0—4% grafit. La presiuni superioare limitei de 7 tf/cm² se realizează compactități mai mari, respectiv porozitate mai mică. În cazul unor compactități mai mari de 80% cerute de solicitări superioare în funcțiunea lagărelor ($p \times v$), rezerva de ulei se asigură în mod obligator prin surse externe.

Proprietățile mecanice ale materialelor Fe-grafit variază în funcție de regimul de presare și de sinterizare, precum și în funcție de compoziție, conform figurilor 2 și 3.

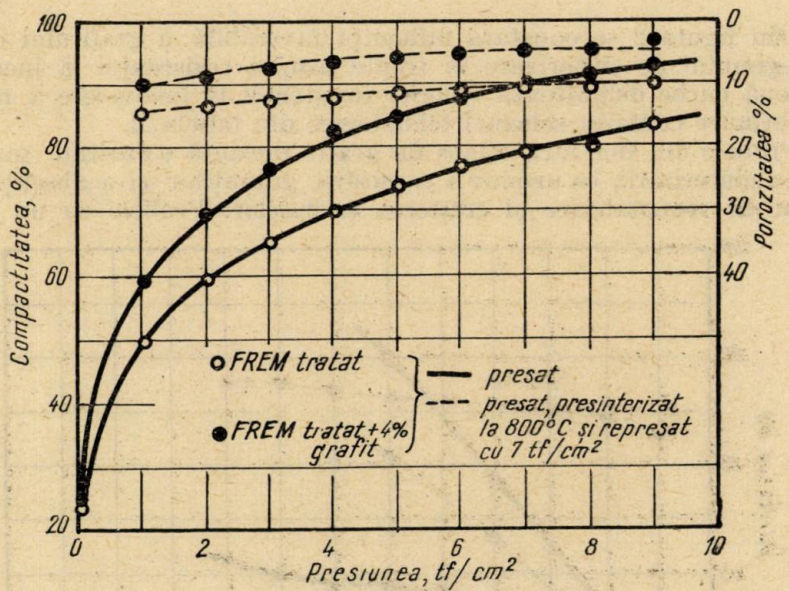


Fig. 1. — Variația compactității și porozității comprimatelor în funcție de presiune.

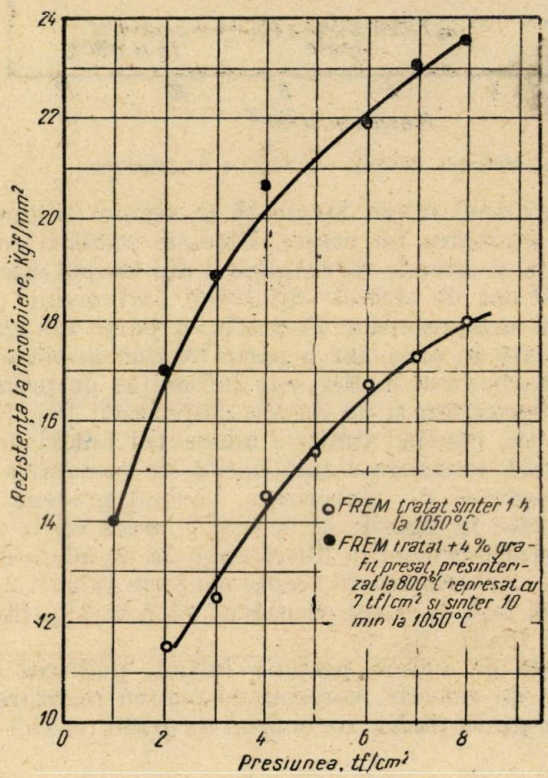


Fig. 2. — Variația rezistenței la încovoiere în funcție de presiune.

Din figura 2 se constată influența favorabilă a grafitului dizolvat și a regimului de sinterizare în trepte asupra rezistenței la încovoiere. Cele două curbe delimitează valorile rezistenței la încovoiere a materialelor obținute conform schemei tehnologice din tabela 2.

Probele din fier fără adaos de grafit prezintă o duritate mai mare înaintea sinterizării, ca urmare a ecruisării grăunților și a absenței fenomenelor de recristalizare și creșterea cristalelor. Probele cu un anumit

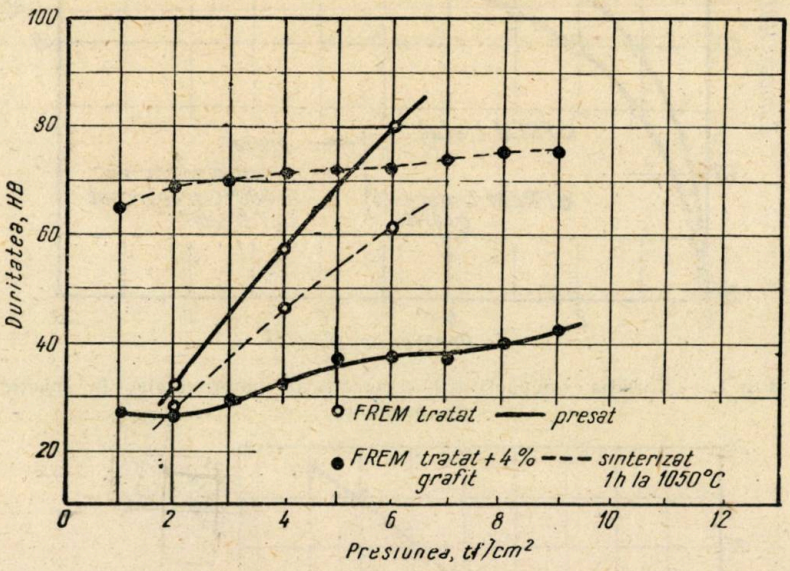


Fig. 3. — Variația durității în funcție de presiune.

conținut de grafit în amestecul inițial formează în timpul sinterizării o structură perlitică, încît duritatea lor crește. Efectele anulării ecruisării cauzate de presare, precum și efectele recristalizării din timpul sinterizării sînt contracarate în acest caz de efectele difuziunii carbonului (fig. 3).

În cazul sinterizării amestecurilor Fe-grafit, o parte din grafit se dizolvă în fier, o mică parte se arde, iar o parte rămîne în stare liberă. Procesul de dizolvare a carbonului în fier este influențat de procentajul de grafit adăugat, de temperatura și de durata sinterizării [6], [7].

În experiențele noastre, căutînd limitele adaosului inițial de grafit pentru care să fie asigurată structura finală lipsită de cementită liberă, am menținut constant regimul de sinterizare, variind procentajele de grafit. Structurile prezentate în figurile 4, 5, 6 și 7 arată că la regimul simplu de presare și sinterizare cementita liberă apare la un adaos de 2,5—3% grafit. Aplicînd apoi sinterizarea în trepte conform tabelei 2, limita de grafit în adaos se ridică față de cazul precedent pînă la 3%, fără pericolul apariției cementitei libere (fig. 8).

Așadar, din punctele de vedere propuse inițial, pulberea de fier tip FREM trat, elaborată de colectiv, corespunde pentru realizarea unor materiale antifricțiune Fe-grafit pînă la un conținut de grafit maxim de 3%.

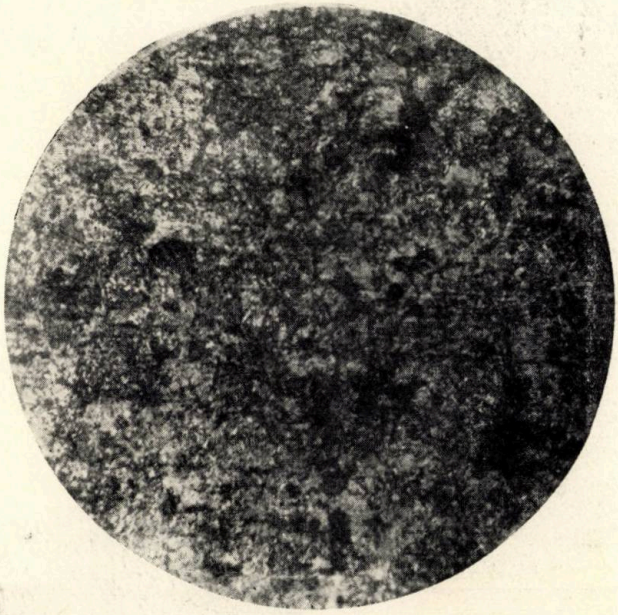


Fig. 4. — Microstructura materialului Fe + 2 % grafit ; 6 tf/cm² ; perlită (300 : 1).

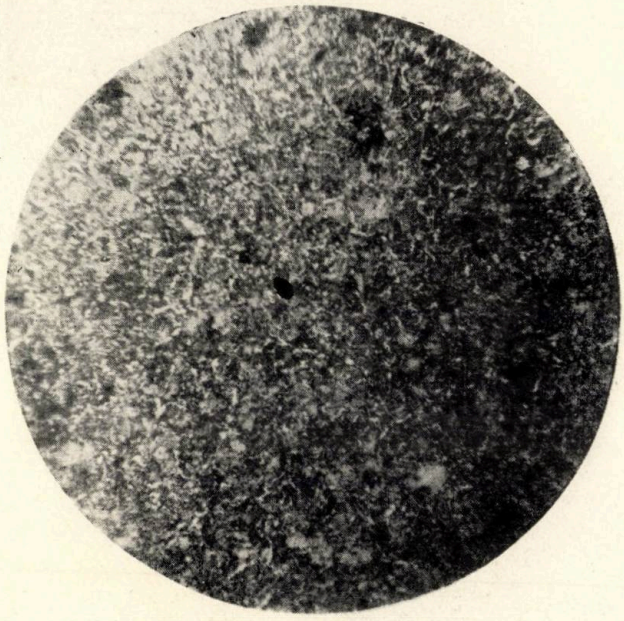


Fig. 5. — Microstructura materialului Fe+3 % grafit ; 6 tf/cm² ; perlită și urme de cementită liberă (300 : 1).

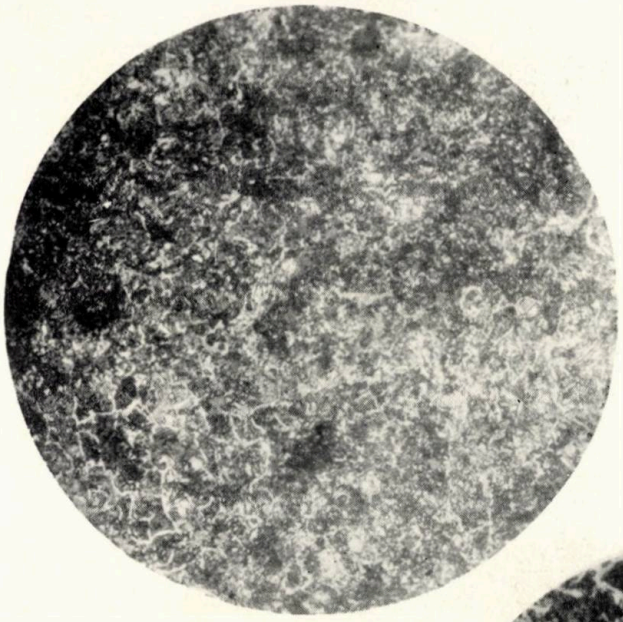


Fig. 6. — Microstructura materialului Fe+4% grafit; 4tf/cm²; perlită şi reţea incompletă decementită (300 : 1).

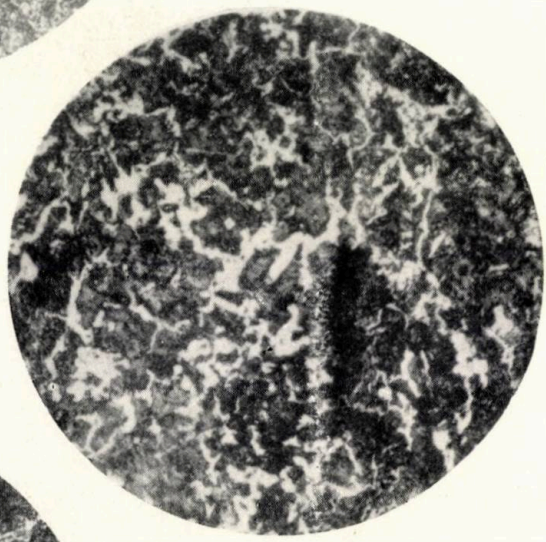


Fig. 7. — Microstructura materialului Fe+4% grafit; 6 tf/cm²; perlită cu cementită în reţea şi în aglomerări (300 : 1).

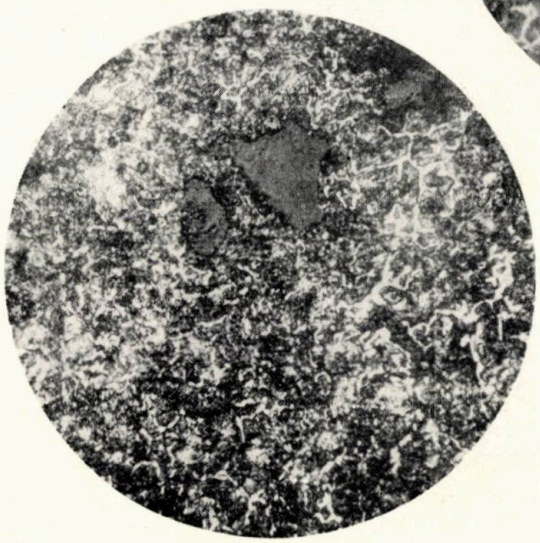


Fig. 8. — Microstructura materialului Fe+3% grafit; 6 tf/cm²; perlită şi urme de ferită (300 : 1).

Pentru determinarea curbelor de încărcare limită a lagărelor poroase, nu se aplică metode unitare. Diferitele curbe date în literatură şi în prospecte prezintă o mare împrăştiere (fig. 9) [8], ca urmare a variaţiei următorilor factori : materialul, metoda de încercare, ajustajul, rodajul, duritatea şi calitatea suprafeţei fusului etc. [9].

În încercările de laborator pentru stabilirea capacităţii de funcţionare a lagărelor elaborate ($p \times v$) şi a coeficientului lor de frecare, s-a utilizat o maşină proiectată şi realizată în laborator. Maşina permite variaţia largă a încărcării şi vitezei, modificarea temperaturii mediului de funcţionare, măsurarea temperaturii şi a coeficientului de frecare, cu şi fără ungere suplimentară.

În figura 10 se dau rezultatele determinărilor coeficientului de frecare în funcţie de sarcină, viteza find constantă. Variaţia anormală a curbei 1, cu 4% grafit se justifică prin prezenţa cementitei libere în structură. Rezultatele cele mai bune în privinţa coeficientului de frecare fiind obţinute cu 2% grafit, încercările de laborator au continuat pentru stabilirea capacităţii lagărului. Variaţia încărcării specifice în funcţie de viteză este dată în figura 9 prin curba *3*. Se observă că la viteze periferice mici, materialul experimentat de noi se comportă mai bine faţă de lagărele de bronz poros şi faţă de Ferromet.

Din materialele studiate s-au elaborat bucşe pentru a fi încercate şi în condiţii de exploatare. Ele au fost montate la o combainâ cerealieră, la benzile transportoare ale unei fabrici de ciment şi la maşinile de însăcuit ciment de la aceeaşi fabrică. Toate locurile de montaj se caracterizează în afară de condiţiile grele de lucru, printr-un mediu cu praf abraziv foarte fin. Bucşele montate la combainâ au funcţionat timp de o campanie agricolă fără ungere suplimentră, iar cele de la fabrica de ciment, timp de 1 200 ore sub control periodic. Performanţele obţinute în exploatare sînt satisfăcătoare şi pot fi simţitor îmbunătăţite prin măsuri mai severe în ce priveşte etanşarea, deoarece, din analiza pieselor puse în exploatare s-a identificat prezenţa unei paste abrazive ca rezultat al amestecului de praf cu uleiul din pori.

În condiţii normale de exploatare (fără mediu agresiv), lagărele elaborate au funcţionat în limitele reprezentate în figura 9.

II. MATERIALELE Fe-Cu-GRAFIT

Unele domenii ale construcţiei de maşini pretind materiale antifricţiune cu proprietăţi mecanice mai înalte, asigurînd şi o autoungere la temperaturi ridicate de funcţionare. În astfel de condiţii, autoungerea pe bază de ulei fiind parţial sau chiar total ineficace, se recurge la lubrefianţi solizi, stabili la temperaturi ridicate (de ex. grafitul).

În încercările noastre de a elabora materiale de antifricţiune pe bază de Fe-grafit, cu un conţinut atît de ridicat de grafit încît să asigure prezenţa sa în stare liberă în vederea ungerii, ne-am împiedicat de următoarele :

— La un regim normal de sinterizare, grafitul determină apariţia cementitei libere, necorespunzătoare scopului.

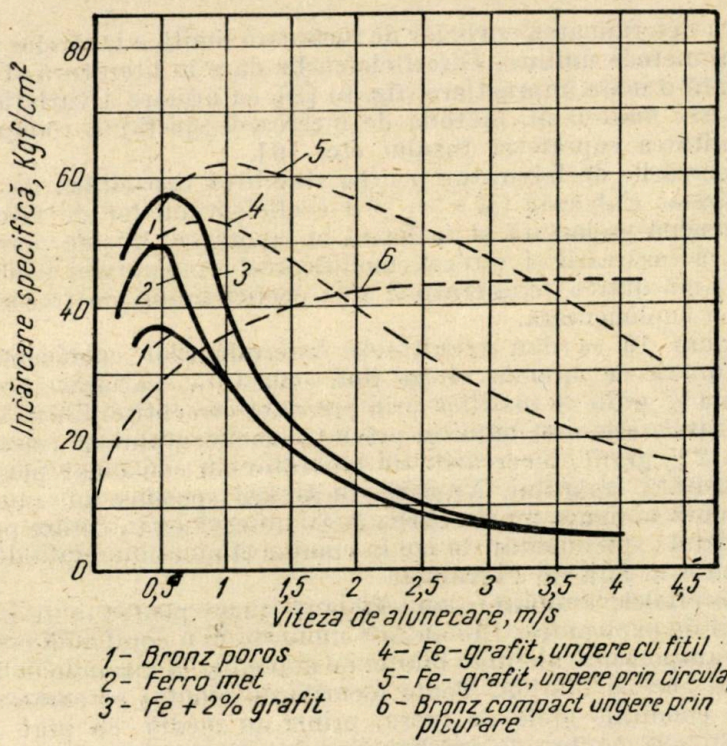


Fig. 9. — Încărcarea limită a lagărelor sinterizate.

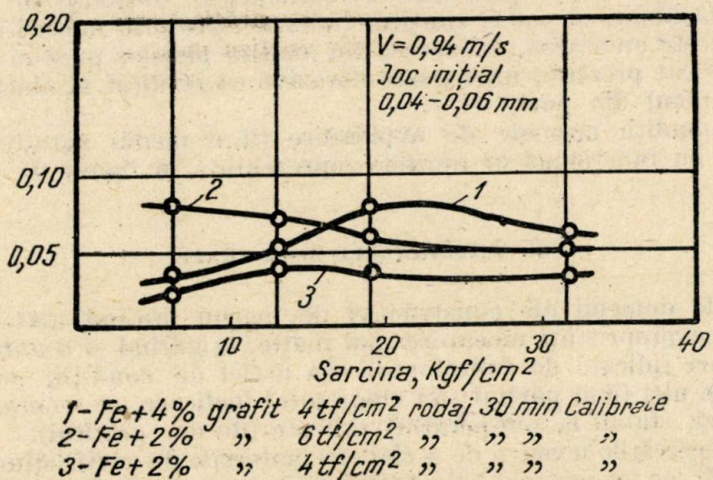


Fig. 10. — Coeficientul de frecare al bucşelor fier-grafit. Fus rectificat. HRC60.

— Prin scurtarea timpului de sinterizare, nu se poate în schimb asigura o repartiție structurală omogenă, implicit, nu se pot asigura proprietăți mecanice satisfăcătoare.

— Sinterizarea în trepte, asigură în mod practic obținerea unei structuri fără cementită liberă cu condiția ca conținutul de carbon să nu

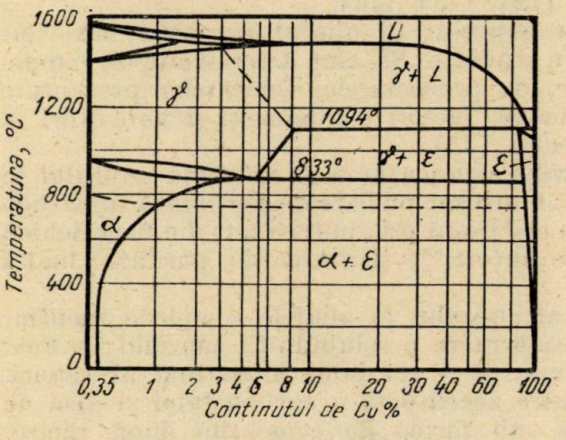


Fig. 11. — Diagrama de echilibru Fe—Cu.

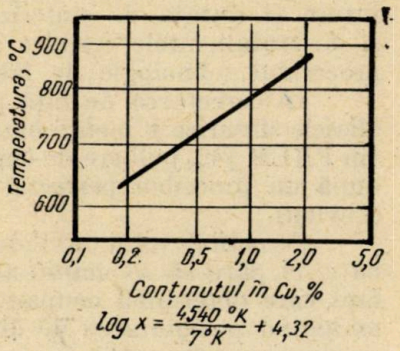


Fig. 12. — Solubilitatea cuprului în Fe în funcție de temperatură.

depășească 3%, ceea ce este insuficient pentru asigurarea unei ungeri numai pe bază de grafit.

Îmbunătățirea proprietăților mecanice și împiedicarea difuziunii carbonului în fier se poate realiza în condiții de mai mare siguranță prin adăugarea în amestec a unor elemente de aliere. Din cercetările efectuate, cel mai indicat element s-a dovedit cuprul, deoarece constantele lui fizice îl fac corespunzător în procesele sinterizării fierului în prezența grafitului (tabela 3).

Tabela 3

Element	Transformarea	Sistemul de cristalizare	Diametrul atomic A°
Fe	α	cubic, volum centrat	2,56
	γ	cubic cu fețe centrate	—
	δ	cubic, volum centrat	—
Cu	—	cubic cu fețe centrate	2,56

Conform diagramei de echilibru Fe—Cu (fig. 11), cuprul prezintă o solubilitate convenabilă în Fe α. Variația acestei solubilități cu temperatura rezultă și din figura 12 [10]. În Feγ solubilitatea cuprului crește

considerabil. Aceste proprietăți pot fi exploatate atît pentru îmbunătățirea caracteristicilor mecanice prin formarea feritei aliate și a eutectoidului $\alpha + \varepsilon$ [11] cît și ca factor de frînare a difuziunii carbonului în Feγ*).

Variația solubilității Cu în Fe în funcție de temperatură mai permite și îmbunătățirea proprietăților mecanice ale aliajului printr-un tratament termic de călire și precipitare [12], [13], [14].

Comportarea și influența cuprului în aliajul sinterizat Fe—Cu-grafit sînt complexe și mai puțin studiate. Ele sînt determinate de temperatura și durata de sinterizare, de procentajele elementelor prezentate și de tratamentele termice aplicate, factori componenți și hotărîtori ai procesului tehnologic de fabricație [15].

În cercetarea de față privind comportarea și influența cuprului în aliajele sinterizate menționate, s-a utilizat pulbere de fier săracă în carbon tip FREM [4], pulbere de cupru elaborată prin pulverizare din fază lichidă după un procedeu perfectat de autori **) și grafit de puritate înaltă (Ceylon).

Cercetînd rolul inhibitor al cuprului în aliajele complexe menționate, el pare să se manifeste ca urmare a solubilității cuprului în Feα, fapt care determină ocuparea masivă a spațiului interstițial al rețelei, micșorînd posibilitatea de difuzare accentuată a carbonatului și deci de separare a carbonului în exces sub formă de cementită după răcire.

În virtutea acestei ipoteze, dobîndește un rol hotărîtor presinterizarea sub $Ac3$, domeniu în care cuprul poate difuza în Feα, în timp ce grafitul nu suferă practic nici o modificare (fig. 13).

În figura 13 se constată cristale de ferită în care a difuzat o anumită cantitate de cupru, granule de cupru, granule de grafit și pori.

În etapa sinterizării finale, fierul aflîndu-se în faza γ devine posibilă și difuzarea carbonului. Cristalele de Feγ conținînd deja cupru încă din prima etapă, prezintă o capacitate mai redusă de dizolvare a carbonului, decît arată diagrama de echilibru Fe—C. În plus, solubilitatea cuprului în Feγ crește o dată cu temperatura, ajungînd peste 8% în jurul punctului de fuziune a cuprului, adică în jurul temperaturii de sinterizare finală a materialului.

Devine astfel posibilă realizarea unor materiale cu un conținut ridicat de grafit (4—12%), care datorită prezenței cuprului, nu conțin cementită liberă, iar scheletul lor metalic prezintă proprietăți superioare de rezistență (fig. 14, 15 și 16).

Regimul de sinterizare determină în cea mai mare măsură structura metalografică a aceluiași amestec presat, ea fiind în concordanță cu variația proprietăților mecanice în funcție de regimul de sinterizare (fig. 17, 18, 19).

Din cele trei structuri succesive se constată scăderea treptată a cantității de ferită, pînă la o rețea omogenă. Prin atac cu picrat de sodiu, precum și prin măsurători de microduritate s-a stabilit absența cementitei

*) Referat prezentat la sesiunea științifică a cadrelor didactice de la Institutul politehnic Cluj, din 17 noiembrie 1960.

**) Procedeu prezentat la sesiunea științifică a cadrelor didactice de la Institutul politehnic Cluj, din 17 februarie 1962.

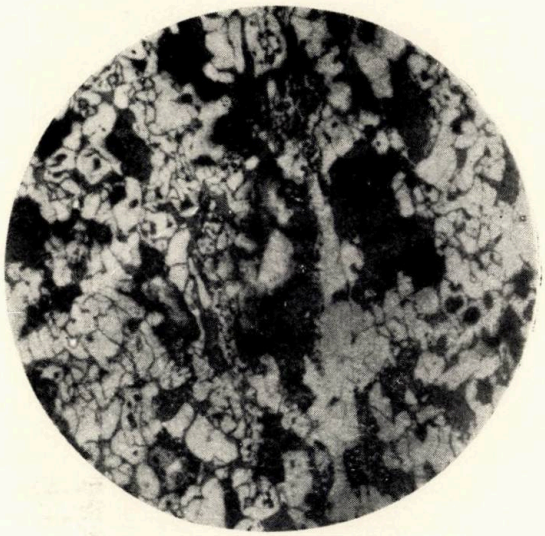


Fig. 13. — Microstructura materialului Fe+7 % Cu + 4 % grafit ; presinterizat (300 : 1).

Fig. 14. — Microstructura materialului Fe+10 % Cu + 12 % grafit ; sinterizat (300 : 1).

libere şi natura feritică a acestei reţele. La sfîrşitul sinterizării nu se mai constată la microscop granule de cupru, nedifuzate.

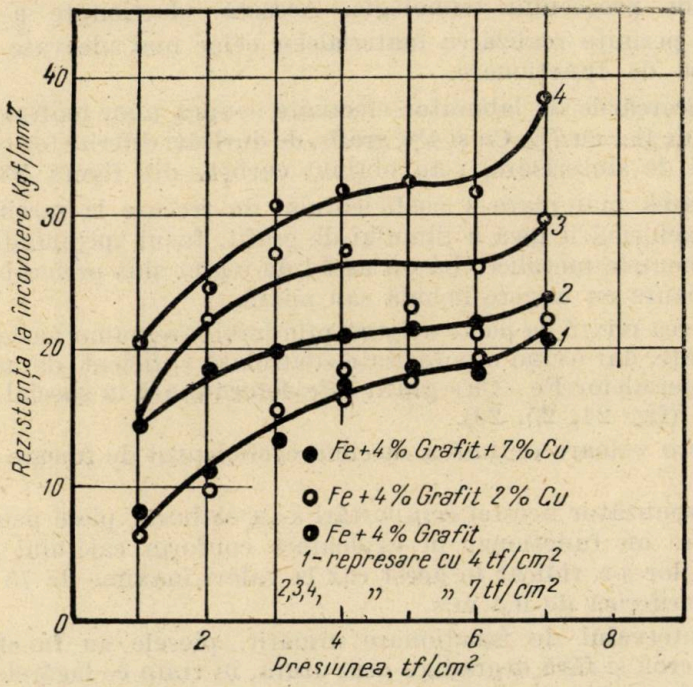


Fig. 15. — Rezistenţa la încovoiere după sinterizarea la 1 050°C în amoniac disociat timp de 10 minute.

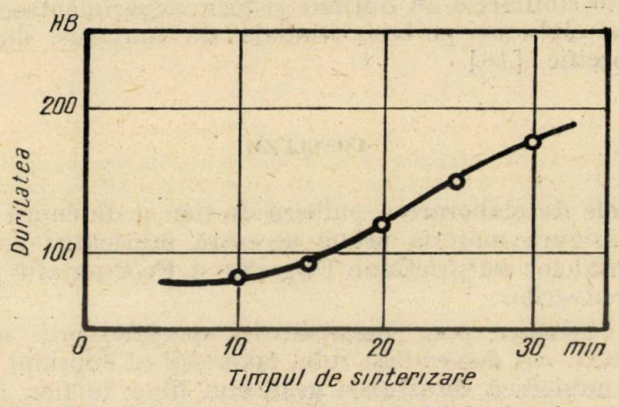


Fig. 16. — Duritatea în funcţie de timpul de sinterizare.

Prin tratament termic final (călire la 850° şi revenire la 550°C) materia lul suferă transformări structurale şi de duritate indicate în figurile 20, 21, 22.

Din cele prezentate se constată largile posibilități de obținere a unor materiale de antifricțiune cu lubrifiant solid sau mixt, prin variația parametrilor procesului tehnologic. Această elasticitate a procesului tehnologic permite realizarea materialelor celor mai adecvate specificului fiecărui loc de funcționare.

În încercările de laborator efectuate asupra unor materiale pe bază de pulberi de fier cu 7% Cu și 4% grafit, de durități diferite (ca o consecință a timpului de sinterizare) s-au obținut curbele din figura 23.

Valoarea mai mare a coeficientului de frecare la sarcină mică se datorește neformării încă a filmului de grafit, fusul sprijinindu-se numai pe proeminențele metalice. La un astfel de regim sînt preferabile lagărele autolubrefiante cu ungere lichidă sau mixtă.

Ungerea mixtă se poate asigura prin îmbibarea unui material similar celor studiate, dar avînd o porozitate controlată suficient de mare. Porozitatea materialelor Fe—Cu—grafit este determinată în special de regimul de presare (fig. 24, 25, 26).

Peste o valoare optimă a sarcinii, coeficientul de frecare crește lent (fig. 23.).

Corespunzător acestei comportări s-au elaborat piese pentru mașini textile, care au funcționat în exploatare conform caietului de sarcini. Încărcarea lor s-a ridicat în acest caz la valori maxime de 75 kgf/cm^2 și o viteză periferică de 0,3 m/s.

În intervalul de funcționare urmărit, piesele au funcționat fără ungere externă și fără degradare prin uzură, în timp ce lagărele din bronz turnat cu funcțiune similară au necesitat ungere periodică, iar uzura lor a fost accentuată.

Rezultate similare s-au obținut și prin experimentarea segmenților metaloceramici elaborați pe baza studiului de mai sus, după un proces tehnologic specific [16].

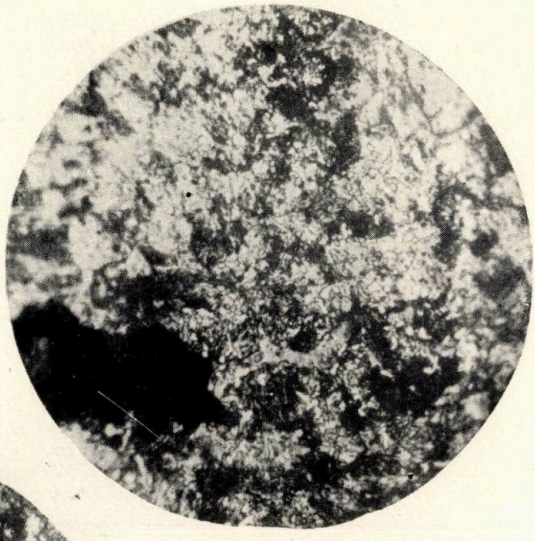
CONCLUZII

Procedeele de elaborare a pulberii de fier și de cupru perfectate de colectiv pot asigura materia primă necesară fabricației pe scară industrială a materialelor antifricțiune Fe-grafit și Fe-Cu-grafit prin metodele metalurgiei pulberilor.

Pentru obținerea unor caracteristici speciale, prin mărirea conținutului de grafit, s-a determinat rolul favorabil al cuprului, care în afară de faptul că împiedică difuziunea grafitului liber în fier, îmbunătățește considerabil structura metalică de bază. Corespunzător acestor proprietăți s-a determinat și procesul tehnologic adecvat.

Proprietățile materialelor studiate se încadrează în datele din literatură, în unele cazuri depășind performanțele celor mai bune materiale sinterizate pe bază de pulberi de fier sau bronz.

Fig. 17. — Microstructura materialului Fe+7% Cu+4% grafit ; sinterizat final 15 min (300 : 1).



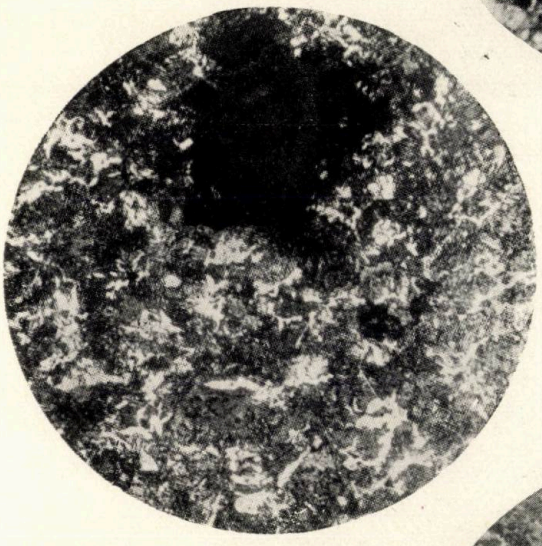


Fig. 18. — Microstructura materialului Fe+7% Cu+4% grafit ; sinterizat final 25 min (300 : 1).

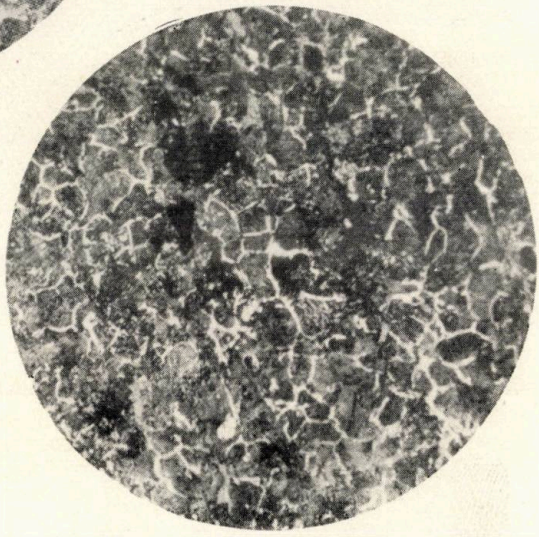


Fig. 19. — Microstructura materialului Fe+7%Cu+4% grafit ; sinterizat final 30 min (300 : 1).

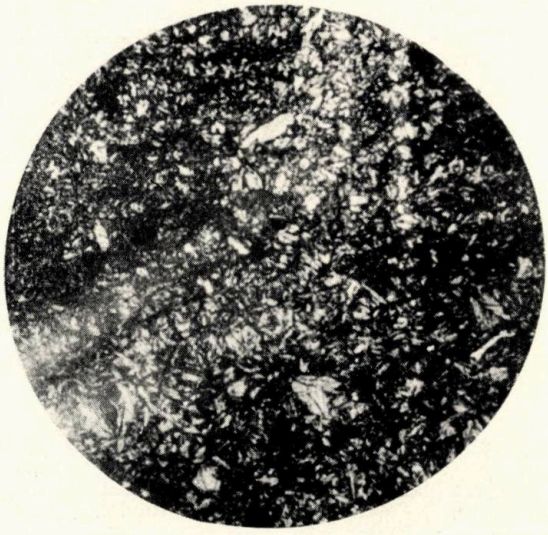


Fig. 20.— Microstructura materialului Fe+7% Cu + 4% grafit; martensită şi troostită (600 : 1)

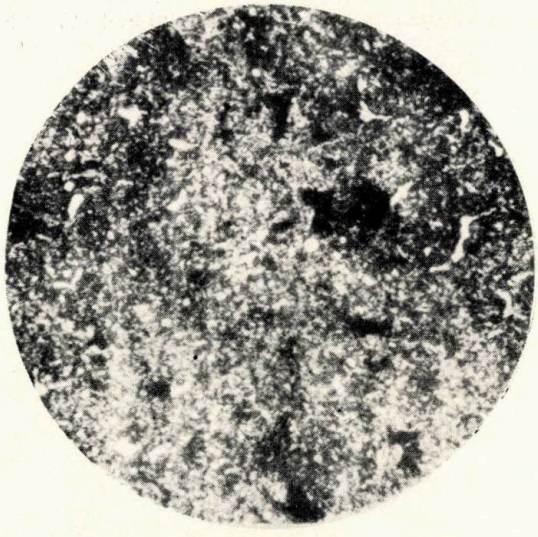


Fig. 21. — Microstructura materialului Fe+7% Cu + 4% grafit; sorbită (600 : 1).

Bronzul poros sinterizat, mult mai scump decît fierul, nu prezintă avantaje care să-i justifice aplicabilitatea generală. El este indicat pentru

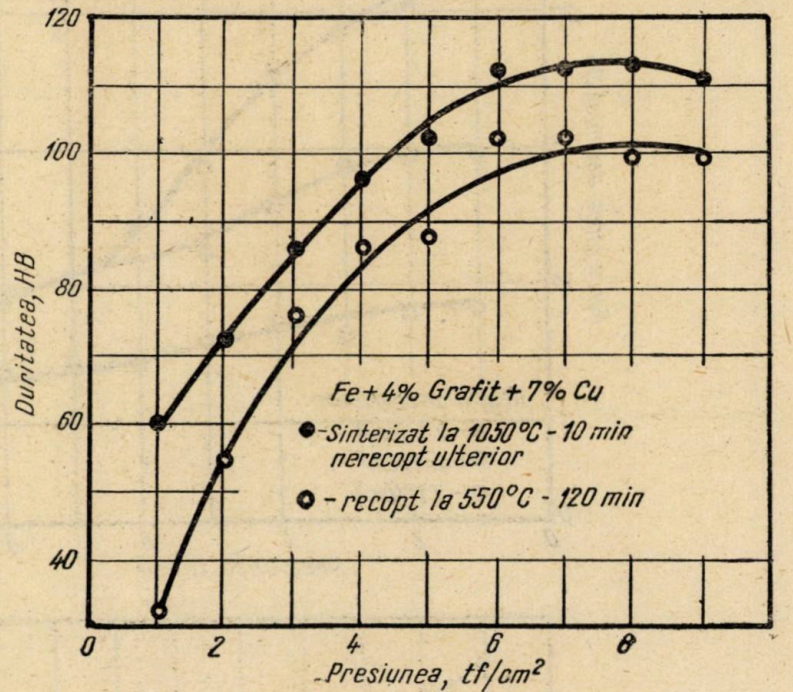


Fig. 22. — Variația durității în funcție de presiune.

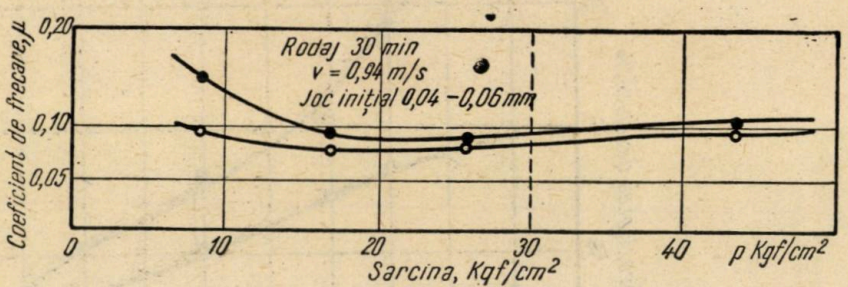


Fig. 23. — Variația coeficientului de frecare în funcție de sarcină.

acele lagăre unde mediul este coroziv față de fier, unde se cere un mers mai lipsit de zgomot, sau în cazul lagărelor de dimensiuni foarte mici.

Autoungerea materialelor studiate se poate asigura după tipul de funcționare, în felul următor :

a — la condiții ușoare, prin îmbibare cu ulei sub vid, fără ungere suplimentară ;

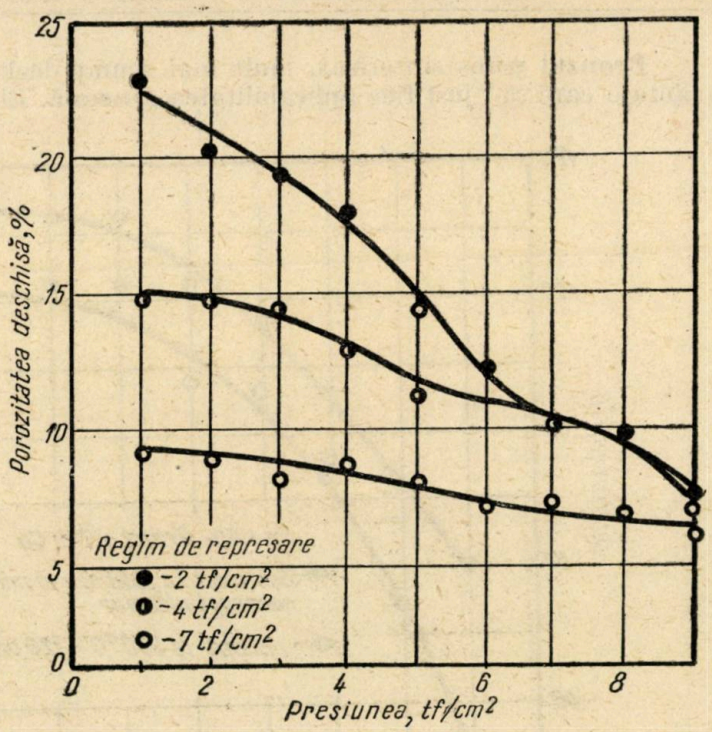


Fig. 24. — Variaţia porozităţii deschise în funcţie de presiune, pentru materialul Fe+4% grafit.

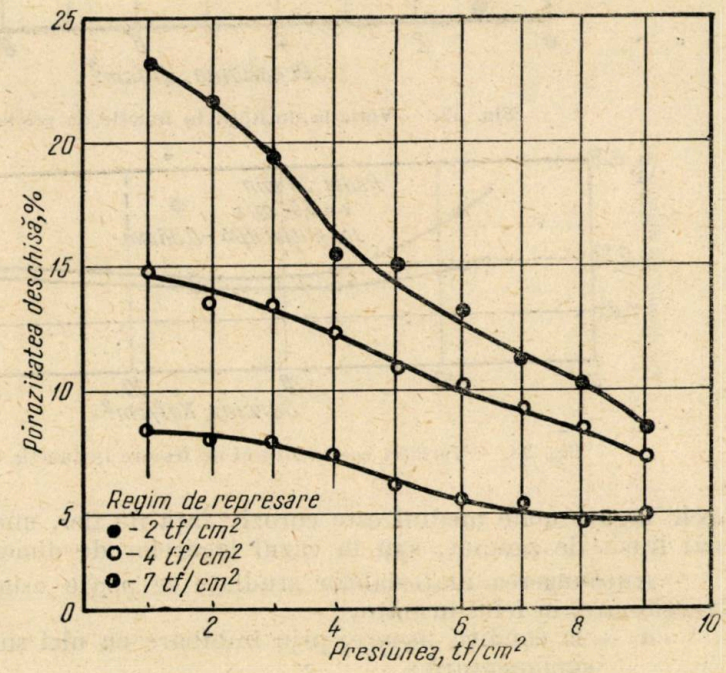


Fig. 25. — Variaţia porozităţii deschise în funcţie de presiune pentru materialul Fe+4% grafit + 2% Cu.

b — la condiții mai grele (peste 1,5 m/s) fie cu ulei îmbibat plus sursă externă de ulei, fie cu ulei îmbibat asociat cu grafitul liber din material;

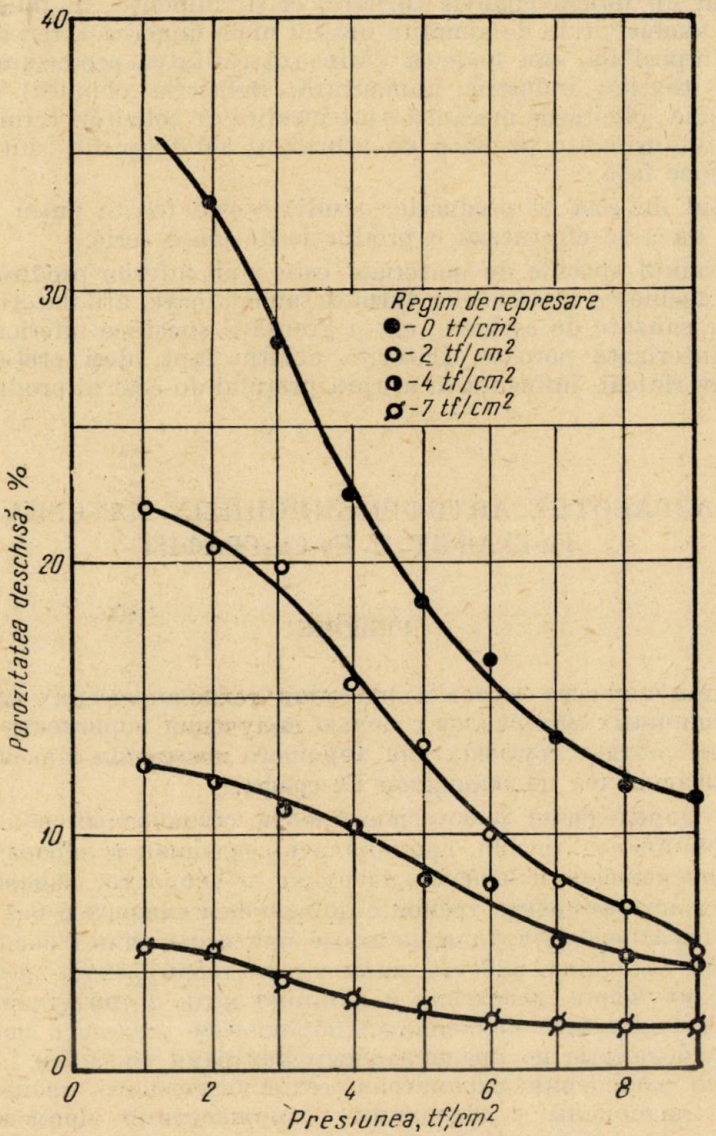


Fig. 26. — Variația porozității deschise în funcție de presiune, pentru materialul Fe + 4 % grafit + 7 % Cu.

c — în condiții foarte grele, sau speciale, numai pe baza grafitului liber din material.

Posibilitățile multiple de asigurare a ungerii măresc considerabil domeniul de aplicare a acestor materiale. În acele locuri de funcționare din construcția de mașini care nu prezintă cerințe speciale, aceste materiale pot înlocui nu numai lagărele turnate, ci și rulmenții. În plus, ele sînt cerute cu exclusivitate de anumite mașini unde ungerea externă este dificilă sau imposibilă, sau unde ea dăunează calitatea produsului fabricat (industria textilă, industria alimentară, industria chimică). În sfîrșit, locurile unde solicitările mecanice sînt însoțite de solicitări termice, materialele autolubrifiante pe bază de lubrifiant solid (grafit) sînt singurele care pot face față.

Prețul de cost al produselor studiate este foarte puțin influențat de utilaj, dacă se efectuează o producție de mare serie.

Consumul specific de materiale este mult inferior produselor obținute prin așchierea materialelor turnate sau laminate, atît datorită evitării pierderilor cauzate de așchiere, cît și greutății specifice inferioare a produselor sinterizate poroase. Datorită acestui fapt, deși prețul pulberii este relativ ridicat, influența sa asupra prețului de cost al produselor este atenuată.

К РАЗРАБОТКЕ АНТИФРИКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ Fe-ГРАФИТ И Fe-Cu-ГРАФИТ

РЕЗЮМЕ

Авторы изучают состав и значения технологических параметров антифрикционных материалов с целью получения пористости и микроструктуры, соответствующих для хорошего поведения в эксплуатации самосмазывающихся подшипников Fe-графит.

Для определения работоспособности создаваемых подшипников и их коэффициента трения, применялась созданная в лаборатории машина, допускающая изменение нагрузки и скорости, измерение температуры и коэффициента трения с добавочной смазкой и без нее. Также были изготовлены втулки, которые при испытании в эксплуатации в тяжелых условиях работы, дали удовлетворительные результаты.

Для изучения поведения и влияния меди в синтетизированных сплавах Fe-Cu-графит, применялись порошковое железо и порошковая медь, выработанные по предложенным авторами способам.

Путем изменения параметров технологического процесса были получены материалы с широкими возможностями применения. Из них были изготовлены детали для текстильных машин, которые работали без внутренней смазки и без ухудшения качества из-за износа, в то время как подшипники, залитые бронзой и работавшие в таких же условиях, нуждались в периодической смазке, причем их износ был более сильным.

CONTRIBUTIONS À L'ÉLABORATION DES MATÉRIAUX ANTIFRICTION Fe-GRAPHITE ET Fe-Cu-GRAPHITE

RÉSUMÉ

Les auteurs ont étudié la composition et la valeur des paramètres technologiques permettant d'obtenir une porosité et une microstructure favorable au comportement des coussinets autolubrifiants en Fe-graphite.

Pour l'établissement de la capacité de fonctionnement des coussinets élaborés et de leur coefficient de friction, ils ont utilisé une machine réalisée au laboratoire et permettant de varier la charge et la vitesse, ainsi que de mesurer la température et le coefficient de friction avec ou sans graissage supplémentaire. Ils ont également élaboré des supports de coussinets qui, essayés en marche, dans des conditions difficiles de travail, ont donné des résultats satisfaisants.

Pour étudier le comportement et l'influence du cuivre dans les alliages frittés Fe-Cu-graphite, ils ont utilisé de la poudre de fer et de la poudre de cuivre obtenues par des procédés élaborés par eux.

Variant les paramètres du processus technologique, ils ont obtenu des matériaux ayant de larges possibilités d'application. Ils ont fabriqué des pièces pour machines textiles, qui ont fonctionné sans graissage interne et sans dégradation par usure, tandis que les coussinets en bronze coulé, et ayant fonctionné dans des conditions semblables, ont exigé un graissage périodique et leur usure a été assez forte.

BIBLIOGRAFIE

1. А. Д. Мошков, И. В. Успенский, *Технология производства и применение пористых подшипников.* Машгиз, Москва-Свердловск, 1959.
2. A. Domşa, C. Muller, *Utilizarea foiţelor de arsură de la laminare pentru confecţionarea pieselor de maşini prin metalurgia pulberilor.* St. cercet. metalurg., *1—2* (1957).
3. A. Domşa, H. Colan, *Cîteva dintre problemele studiului metalografic al pieselor sinterizate din pulberi metalice.* St. cercet. metalurg., *1—2* (1957).
4. A. Domşa, A. Pálfalvi, *Cercetări în domeniul obţinerii pulberilor de fier tip FREM.* St. cercet. metalurg., *1* (1959).
5. A. Domşa, V. Moldovan, V. Nicolae, *Asupra utilizării lubrifianţilor la presarea pulberilor metalice.* St. cercet. metalurg., *1—2* (1957).
6. П. И. Беднев, *Структурообразование в железографитовых композициях при спекании.* Сборник Порошковая Металлургия, Ярославль, 1956.
7. — *Пористые подшипники на железной основе с повышенными антифрикционными и механическими свойствами.* Сборник ТНИИТМАС, № 56, Машгиз, 1953.
8. * * * Metallwerk Plansee. Ferromet-Lager (Prospect), 1957.
9. А. Д. Мошков, *Пористые материалы с антифрикционными свойствами.* Вестник машиностроения, *10* (1961).

10. *** Zeitschrift für Metallkunde, **52**, 72, 799—812 (1961).
11. *** Revue de Métallurgie, *11*, 879—888 (1960).
12. *** Archiv für das Eisenhüttenwesen, *12*, 785—792 (1958).
13. *** Archiv für das Eisenhüttenwesen, *2*, 123—127 (1961).
14. *** Stahl und Eisen, **79**, *17*, 1187—1201 (1959).
15. *** Металловедение, *12*, 42—43 (1960).
16. A. DOMȘA, L. BOTHA, A. PÁLFALVI, L. SANDOR, *Segmenți de piston din pulberi metalice.* St. cercet. metalurg., *3* (1962).

OBŢINEREA OXIDULUI DE MAGNEZIU DIN APĂ DE MARE

DE

T. D. IONESCU şi AL. BRANISKI

I. INTRODUCERE

Oxidul de magneziu serveşte în primul rînd ca materie primă la fabricarea refractarelor bazice magnezitice, cromomagnezitice şi forsteritice, în al doilea rînd la fabricarea magneziului metalic şi a aliajelor lui, iar în cantităţi mult mai reduse, la fabricarea sărurilor de magneziu şi a întregii game de produse chimice pe bază de magneziu.

În mod obişnuit oxidul de magneziu se obţine din magnezită $MgCO_3$, dolomită $MgCa(CO_3)_2$, brucită $Mg(OH)_2$ şi săruri de magneziu naturale. În ultimele două decenii se extinde procedeul de obţinere a oxidului de magneziu din apa de mare şi lapte de dolomită.

Primul brevet pentru obţinerea oxidului de magneziu din apă de mare [1] datează încă din anul 1869. Cu toate acestea producerea industrială a oxidului de magneziu marin [2] nu s-a făcut decît începînd cu anul 1938, la Hartlepool, pe coasta Mării Nordului.

Iniţiatorul obţinerii oxidului de magneziu marin în R.P.R. a fost Al. Braniski, în anul 1946. Un colectiv condus de C. N. Ionescu [3], a produs în 1948 la Constanţa aproximativ 500 kg oxid de magneziu marin, cu care s-a făcut în 1949—1951 la Academia R.P.R., în colaborare cu Institutul de cercetări şi proiectări miniere şi metalurgice o serie de lucrări pentru obţinerea primelor produse refractare forsteritice în R.P.R., din materii prime indigene [4], [5] şi a elaborat în colaborare cu IPROCHIM, planurile unei staţii pilot pentru obţinerea oxidului de magneziu din apa Mării Negre.

După construirea staţiei pilot în 1957, ICECHIM în colaborare cu Academia R.P.R., a produs, sub conducerea tov. T. D. Ionescu şi Al. Braniski, în anii 1957 şi 1958 cîteva sute de kg de oxid de magneziu marin, care au servit ca materie primă pentru cercetări practice de obţi-

nere a refractarelor magnezitice la ICEM şi pentru trei cercetări ştiinţifice fundamentale asupra refractarelor bazice magneziene la Academia R.P.R. [6], [7], şi [8].

II. PARTEA EXPERIMENTALĂ

1. MATERIILE PRIME FOLOSITE

Pentru obţinerea hidroxidului de magneziu din apa Mării Negre, care are aproximativ 17 grame săruri la litru, exact jumătatea conţinutului în săruri al oceanelor, ne-am folosit de următoarele materii prime indigene : dolomită de Canara (Dobrogea, Ovidiu II), serpentină de Plavişeviţa şi extracte clorhidrice din zguri metalurgice neferoase, cu compoziţiile chimice arătate în tabele 1 şi 2.

Tabela 1

Compoziţiile chimice ale dolomitei şi serpentinei folosite

%	Dolomita	Serpentina
SiO_2	1,35	31,60
Al_2O_3	0,03	1,90
Fe_2O_3	0,24	10,10
CaO	30,67	urme
MgO	22,29	38,20
Cr_2O_3	—	0,50
P.C.	45,54	18,20
Total :	100,12	100,50

Tabela 2

Compoziţiile chimice ale zgurilor metalurgice neferoase şi extractelor clorhidrice folosite

%	Zgură metalurgică neferoasă			Extract cu HCl 4%	
	I	II	III	I	II
SiO_2	31,50	40,00—41,40	56,40—60,00	10,82	23,50—25,00
Al_2O_3	5,43	—	—	1,67	—
FeO	39,72	35,90—36,30	18,30—19,60	21,80	30,31—32,25
CaO	11,54	8,00— 8,50	2,80— 4,20	3,68	2,52— 3,64
PbO	1,08	1,51— 1,62	1,08— 2,38	0,04	0,43— 0,54
CuO	0,62	0,85— 0,95	1,25— 1,60	0,25	0,25— 0,38
ZnO	3,69	2,30— 2,60	1,40— 1,60	1,24	0,50— 2,48
HCl liber	—	—	—	—	10,10—10,25

Apa Mării Negre utilizată, cu greutatea specifică 1,015 g/cm³, a avut un conținut de 17,13 g săruri la litru, din care

$NaCl$	12,85	g/l
$MgCl_2$	1,65	„
$MgSO_4$	1,24	„
$CaSO_4$	0,59	„
KCl	0,41	„
$Ca(HCO_3)_2$	0,27	„
alte săruri	0,12	„
Total:	17,13	g/l

Din apa Mării Negre conținînd la litru 1,65 g $MgCl_2$ și 1,24 g $MgSO_4$, care corespunde cu aproximativ 1 g MgO, prin precipitare cu lapte de dolomită calcinată, $Mg(OH)_2.Ca(OH)_2.xH_2O$, se poate obține teoretic 2 g oxid de magneziu marin dintr-un litru sau 2 kg dintr-un metru cub de apă de mare, iar practic ceva mai puțin.

2. OBȚINEREA HIDROXIDULUI DE MAGNEZIU MARIN

Chimismul procesului tehnologic aplicat este foarte simplu

$$Mg(OH)_2.Ca(OH)_2 + \begin{cases} MgCl_2 \\ MgSO_4 \end{cases} \rightarrow 2Mg(OH)_2 + \begin{cases} CaCl_2 \\ CaSO_4 \end{cases}$$

Dolomita se calcinează la 900—1100°C și se stinge cu apă. Cu ajutorul laptelui de dolomită calcinată, se debicarbonatează mai întîi apa de mare (elimină bicarbonații și bioxidul de carbon liber pentru împiedicarea impurificării ulterioare cu carbonat de calciu) și se precipită apoi, la un pH de 10,5—11, cu agitare lentă, sărurile de magneziu, sub formă de hidroxid de magneziu marin, cu un randament de 90—92%.

Suspensia de hidroxid de magneziu se decantează relativ încet, cu o viteză medie de 0,4 cm/min, iar precipitatul de $Mg(OH)_2$ se spală, după decantare, de 2—3 ori cu apă de mare debicarbonatată, pentru îndepărtarea clorurii de calciu și a sulfatului de calciu rezultat din reacție.

După spălare, hidroxidul de magneziu marin se filtrează, usucă și sinterizează (se transformă întîi în oxid de magneziu amorf, iar apoi în cristale de periclaz).

Acesta este procedeul clasic pentru obținerea oxidului de magneziu marin [9]...[17].

Partea originală a procedeului nostru [18] constă în accelerarea decantării precipitatelor, cu ajutorul extractelor clorhidrice sau sulfurice din zguri metalurgice neferoase, atît în faza de decarbonatare a apei de mare, cît și în faza de preparare a hidroxidului de magneziu și în folosirea barbotinei de serpentină foarte fin măcinată, ca fondant pentru scăderea temperaturii de sinterizare.

În 1955 au început a fi utilizaţi ca acceleratori pentru decantarea precipitatelor, în procedeul clasic, diferiţi polimeri organici polivinilici şi poliacrilamidici, cu rezultate foarte bune. Aceşti floculanţi organici au însă un preţ de cost foarte ridicat, în timp ce floculanţii noştrii anorganici : extractele clorhidrice sau sulfurice din zguri metalurgice neferoase au un preţ de revenire foarte scăzut.

Extractele metalurgice se obţin, de exemplu, prin tratarea a 100 g zgură cuproasă fin măcinată cu 1 300—2 000 ml acid clorhidric diluat, de 2—4%, la rece, sub agitare energică timp de 10—20 minute, după care se adaugă 6—10 litri de apă şi se filtrează.

Filtratul rezultat este un coagulant foarte activ după 6—10 zile de la preparare ; activitatea creşte în timp, coagulantul putînd fi folosit cu aceleaşi rezultate timp de 2 ani de la preparare.

Extractul se poate usca pînă la o pastă, din care se adaugă direct în apă cantitatea echivalentă extractului lichid.

Extractul lichid se diluează înainte de folosire cu trei volume apă. Din el se adaugă, pentru coagulare, între 3 şi 8 cm^3 la litru apă de mare.

Viteza medie de decantare obişnuită de 0,4 cm/minut se măreşte prin folosirea floculantului nostru anorganic de 3—5 ori, faţă de 6—8 ori la utilizarea floculanţilor organici de cea mai bună calitate, dar foarte scumpi, cum ar fi de exemplu poliacrilamida.

Floculantul anaorganic din zguri metalurgice poate fi utilizat combinat cu floculanţii organici, cu rezultate foarte bune şi cu mari avantajii economice. Efectul coagulanţilor la mărirea vitezei de decantare se menţine şi la decantarea precipitatului în timpul procesului de spălare.

În cazul folosirii extractelor clorhidrice din zguri metalurgice, efectul de floculare este provocat în principal de solul de silice şi numai în secundar de soluţiile clorurii sau sulfatului de fier şi a celorlalte metale prezente.

Solul de silice este un coloid liofil, care formează micele constituite dintr-un nucleu, format dintr-un număr foarte mare de molecule de SiO_2, care a adsorbit la suprafaţă molecule de acid silicic parţial disociate în ioni de SiO_4^- şi H^+.

La venirea în contact cu solul liofil de $Mg(OH)_2$, format prin reacţia dintre laptele de dolomită calcinată şi sărurile de magneziu ale apei de mare, are loc anularea forţelor electrice de respingere reciprocă a particulelor coloidale şi coagularea unei mase gelatinoase foarte apoase de $Mg(OH)_2$.

Floculantul anorganic din zguri metalurgice mai are în plus şi un efect foarte favorabil asupra excesiv de anevoioasei filtrabilităţi a hidroxidului de magneziu marin.

3. DESHIDRATAREA HIDROXIDULUI ŞI SINTERIZAREA OXIDULUI DE MAGNEZIU MARIN

În timpul arderii în atmosferă oxidantă pînă la 1740°C a hidroxidului de magneziu marin, apa liberă şi combinată este eliminată, carbonaţii de calciu şi magneziu (formaţi în timpul depozitării la aer) sînt descompuşi şi sărurile de sodiu şi potasiu (adsorbite din apa de mare) sînt volatilizate

înainte de 1400°C, $Mg(OH)_2$ deshidratîndu-se în MgO, iar acesta sinterizînd la peste 1600°C și transformîndu-se treptat în cristale relativ mari de periclaz.

Oxidul de magneziu chimic pur avînd punctul de fuziune la temperatura foarte ridicată de 2800°C, sinterizează la o temperatură mult prea înaltă față de temperaturile uzuale ale industriei refractarelor. Sinterizarea lui trebuie deci ușurată prin adăugarea de fondanți. Fondanții obișnuiți utilizați la sinterizarea oxidului de magneziu marin sînt pulberi foarte fine de compuși silicioși, feroși sau la rigoare și aluminoși, cu preț de cost foarte redus [6], [7].

Compozițiile chimice ale hidroxidului și oxidului de magneziu marin obținut de noi în laborator, cît și în colaborare cu ICECHIM [19], în anii 1957—1958, sînt arătate în tabela 3.

Tabela 3

Compozițiile chimice ale produselor obținute

%	Hidroxid de magneziu marin			Oxid de magneziu marin			Oxid de magneziu marin obținut în stația pilot
	Proba 1	Proba 2	Proba 3	Proba 1	Proba 2	Proba 3	
SiO_2	0,35	0,41	0,43	0,55	0,64	0,74	0,50— 1,50
Al_2O_3	0,55	0,69	0,60	0,87	1,08	0,93	0,40— 0,90
Fe_2O_3	0,38	0,22	0,28	0,60	0,34	0,43	0,50— 0,75
CaO	1,36	2,10	2,45	2,15	3,27	3,80	2,20— 3,00
MgO	60,75	60,72	60,70	95,83	94,67	94,10	90,00—94,00
P. C.	36,61	35,86	35,49	—	—	—	—

Pentru sinterizarea oxidului de magneziu marin la temperaturi de 1570—1740°C, noi recomandăm folosirea adaosurilor de 5—10% serpentină cît mai fin măcinată, introdusă sub formă de barbotină în decantor, imediat după adăugarea floculantului, sau în spălător, înainte de decantare și filtrare.

Proba 3 de oxid de magneziu marin cu adaos de 10% serpentină (echivalent cu 3,16% SiO_2 + 1,01% Fe_2O_3 + 0,19% Al_2O_3) a avut, spre exemplu, după ardere la 1740°C compoziția chimică, compoziția mineralogică și caracteristicile tehnologice arătate mai jos:

Compoziția chimică %		*Compoziția mineralogică* %	
SiO_2	3,60	Periclaz	87,47
Al_2O_3	1,03	Spinel	1,43
Fe_2O_3	1,33	Ferit de magneziu	1,66
Cr_2O_3	0,05	Cromit de magneziu	0,06
CaO	3,51	Monticelit	8,63
MgO	90,47	Merwinit	0,75

La microscop pe secțiuni subțiri și mărire de 100 ori, se distingeau: cristale mixte rotunjite de periclaz și spinel, cu puține segregații de ferit de magneziu, cimentate de o masă ceramică monticelitică [7].

După cum a rezultat din analize termice diferenţiale şi microscopice, în timpul arderii pînă la 1740°C, pierderea apei higroscopice s-a făcut între 70 şi 130°C, a apei de constituţie a hidroxidului de magneziu marin între 360 şi 480°C şi a apei de constituţie a serpentinei între 600 şi 650°C. Apariţia fazei lichide a vut loc la 1320°C.

În timpul răcirii s-a produs segregarea (separarea) feritului de magneziu în interiorul cristalelor de periclaz şi formarea liantului interstiţial monticelitic între cristalele de periclaz.

Refractaritatea probelor a fost de peste 2000°C, greutatea specifică 3,58 g/cm^3, greutatea volumetrică 3,18 g/cm^3, capacitatea de absorbţie pentru apă 0,38% şi porozitatea aparentă 1,21%.

Folosirea serpentinei ca fondant prezintă avantajul de a îmbogăţi produsul rezultat cu oxid de magneziu, ajungîndu-se la un produs refractar magnezitic cu conţinut maxim de periclaz.

III. CONCLUZII

1. Cu toată concentraţia sărurilor Mării Negre redusă la jumătate faţă de aceea a oceanelor, datorită procedeului nostru cu adaosuri convenabile de coagulanţi anorganici, ca acceleratori ai vitezei de decantare a precipitatelor, obţinuţi din zguri metalurgice neferoase şi folosirii barbotinelor de silicaţi de magneziu naturali ca fondanţi pentru uşurarea sinterizării, obţinerea oxidului de magneziu din apă de mare devine foarte rentabilă.

2. Din apa Mării Negre se poate obţine cu ajutorul dolomitei calcinate, după procedeul nostru, pentru fiecare metru cub de apă de mare peste 1,5 kg oxid de magneziu marin de calitatea cea mai bună, cu sub 3% CaO.

3. Atît floculantul anorganic, cît şi fondantul cu conţinut de MgO folosit, au un preţ de revenire foarte scăzut.

4. Oxidul de magneziu obţinut din apa Mării Negre cu adaosuri de fondanţi silicioşi sau feroşi, la rigoare şi aluminoşi, în proporţie de 3—7,5%, de preferinţă însă cu adaos de 5—10% serpentină foarte fin măcinată, sinterizează în condiţii uşoare între 1570 şi 1740°C, dînd o materie primă cu refractaritatea peste 2000°C, excelentă pentru fabricarea refractarelor bazice magnezitice, cromomagnezitice şi forsteritice.

Primită la redacţie la data de 3 martie 1962.

ПОЛУЧЕНИЕ МАГНЕЗИИ ИЗ МОРСКОЙ ВОДЫ

РЕЗЮМЕ

Путем соответственно подобранной добавки коагулянтов, получаемых из металлургических цветных шлаков и тонких порошков естественных силикатов магния в фазе осаждения гидроокиси магния

при помощи кальцинированного доломитного молока, осуществлено более быстрое выпадение осадка и синтетизация магнезии, получаемой при температурах ниже 1 800°C.

OBTENTION DE LA MAGNÉSIE MARINE

RÉSUMÉ

Par des ajouts convenables de coagulants, obtenus à partir de laitiers métallurgiques non ferreux et de poudres fines de silicates de magnésium naturels, dans la phase de précipitation de l'hydroxyde de magnésium marin à l'aide de lait de dolomie calcinée, les auteurs ont réalisé une sédimentation plus rapide du précipité et le frittage de la magnésie marine obtenue à des températures inférieures à 1800°C.

BIBLIOGRAFIE

1. Carl Wandel, Brevet american U.S.P.. *92.405* (1869).
2. W. C. Gilpin, The Refractories Journal 4—12 (1959); 520—528 (1958); 48—54 (1953).
3. C. N. Ionescu, Bul. ştiinţ. Acad. R.P.R., Seria geologie, geografie, biologie, **II**, *1*, 61—66 (1950).
4. C. N. Ionescu, V. Siniansky, Al. Braniski, L. Solomon, St. cercet. mec. metalurg., **I**, 131—144 (1950).
5. V. Siniansky, Al. Braniski, L. Solomon, C. Săvineanu, St. cercet. mec. metalurg., **II**, 187—190 (1951).
6. Al. Braniski, S. Fruchter, A. Kathrein, St. cercet. metalurg., *4*, 547—568 (1960); Revue Roumaine de Métallurgie, *1*, 109—128 (1961).
7. Al. Braniski, A. Kathrein, C. St. Ionescu, S. Fruchter, St. cercet. metalurg., *3*, 315—339 (1961); Revue Roumaine de Métallurgie, *1*, 141—162 (1962).
8. Al. Braniski, St. cercet. metalurg., *2*, 231—256(1962); Revue Roumaine de Métallurgie, *2*, 329—335 (1962).
9. W. Moschel, Zeitschrift für angewandte Chemie, *63*, 387 (1951).
10. H. H. Chesney, Brevet francez, *827.065*/1938.
11. W. C. Gilpin, Brevet englez, *635.781*/1950.
12. F. C. Gilbert, W. C. Gilpin, Research, *4*, 348 (1951).
13. P. Lebeau, *Les hautes températures et leurs utilisations en Chimie*. **II**. Masson Cie Editeurs, Paris, 1950, 1019—1025.
14. J. H. Chesters, *Steelplant Refractories*. Sheffield, The United Steel Companies Ltd., 1957, 128—130, 132—137.
15. F. Harders, S. Kienow, *Feuerfestkunde*. Springer-Verlag, Berlin, 1960, 731—732.
16. М. Г. Трофимов, В. А. Рыбников, Огнеупоры, *3*, 113—119 (1955).
17. G. Vie, L'Industrie Céramique, Paris, *469*, 280—281 (1955).
18. T. D. Ionescu, Al. Braniski, Certificat de autor *235/41.409* cu prioritate de la 30 iunie 1958; Brevet de Invenţie *2.308/41.409* din 16 iunie 1959, titular Ministerul Industriei Petrolului şi Chimiei R.P.R.; Brevet francez *1.235.188* din 26 septembrie 1960; Revista de chimie A.S.I.T., 12, *6*, 376 (1961).
19. E. Şerban, Revista de chimie A.S.I.T., **12**, *11*, 641—644 (1961).

STUDIUL UZURII CĂPTUȘELII REFRACTARE A FURNALULUI ÎNALT, CU AJUTORUL IZOTOPILOR RADIOACTIVI*)

DE

EL. LĂBUȘCĂ, M. ALECU, N. ANDREESCU și C. MOȚOC

În cursul anului 1961 s-a început la noi în țară o serie de cercetări experimentale sistematice în scopul stabilirii posibilităților și metodelor de folosire a izotopilor radioactivi în siderurgie. Una din primele teme studiate în acest domeniu este urmărirea evoluției în timp a uzurii căptușelii refractare a furnalelor înalte.

1. SPECIFICUL PROBLEMEI

La începerea lucrărilor noastre, analizînd publicațiile din literatura recentă de specialitate [1]—[6] etc. a reieșit net că în ultimii ani, în străinătate (U.R.S.S., Anglia, R.F.G., S.U.A. etc.) s-a început studiul uzurii căptușelii furnalelor înalte cu ajutorul izotopilor radioactivi, — iar pentru țările care au început aceste cercetări mai de mult (1951—1955), deja în prezent s-au stabilit, pe baza rezultatelor acestor cercetări, metode efective de control a uzurii căptușelii furnalelor, în diferite zone.

Este cunoscut faptul că materialul refractar, care constitue căptușeala interioară a furnalului înalt, vine în contact direct și permanent cu minereul, calcarul și cocsul, — în zona superioară a furnalului — și cu fonta și zgura topită — în zona inferioară. Ca urmare a proceselor metalurgice care au loc în timpul elaborării fontei, — materialul refractar este supus atît la o uzură mecanică, cît și la o uzură prin contactul chimic cu fonta topită și cu zgura.

*) Lucrarea efectuată în cadrul Institutului de fizică atomică al Academiei R.P.R. în anul 1961. Partea experimentală a fost executată în cadrul Combinatului Metalurgic Reșița, iar proiectarea și construcția aparaturii, în cadrul laboratorului de electronică IFA.

Pînă în ultimul timp cînd s-au început cercetările cu radioizotopi siderurgia nu dispunea de o metodă eficace pentru stabilirea gradului de uzură a diferitelor zone a zidăriei interioare a furnalului, — și constatarea uzurii se făcea numai cînd se ajungea efectiv aproape la stadiul final de uzură. Dacă această uzură avansată s-a produs la zidăria din partea superioară a furnalului (cuvă, etalaj), ea determină anumite dereglări în funcționarea furnalului și se pot efectua unele intervenții relativ locale, pentru remediere. În schimb însă, depășirea unei anumite limite de uzură la partea inferioară a furnalului, — la vatră și creuzet, — determină infiltrarea fontei și se pot produce străpungeri neașteptate ale furnalului, cu căderea întregii șarje (100—500 tone fontă topită), implicînd atît accidente grave, explozii etc., cît și pagube materiale foarte mari.

Cercetările recente efectuate [1]—[6] cu ajutorul surselor de izotopi radioactivi introduse în diferite zone ale zidăriei furnalelor au adus date tehnice foarte utile în privința gradului de uzură în timp al vetrei și creuzetului, al uzurii diferitelor sorturi de refractare, precum și date privind profilele optime — raționale ale diferitelor zone de zidărie.

Astfel, la o serie de uzine din străinătate, în special în U.R.S.S., s-a urmărit uzura căptușelii vetrei, creuzetului și a cuvei furnalelor [1], [2], [3], obținîndu-se date utile pentru proiectarea rațională a acestor zone. S-a stabilit că cea mai mare durabilitate o au vetrele de formă cilindrică, prevăzute cu elemente de răcire în zona periferică a părții inferioare. Vetrele în formă de trunchi de con au condiții mai grele de răcire și se deteriorează mai repede [2]. De asemenea, s-a constatat că o vatră construită din cărămizi superrefractare aluminoase are o durabilitate mai mare decît vetrele de șamotă [7].

Folosirea izotopilor radioactivi pentru cercetarea diferitelor procese de uzură a zidăriei furnalului se bazează pe următorul principiu :

— O cantitate anumită de izotop radioactiv (închisă de obicei într-o fiolă), se introduce în zona de material refractar care ne interesează. Prezența acestei surse de radiații se controlează prin diferite metode, cum vom arăta în cele ce urmează. În momentul în care se constată scăderea activității acestei surse, sau dispariția ei completă — rezultă că zona respectivă de zidărie s-a uzat și fiola cu izotop radioactiv a fost și ea dizolvată în fontă.

Pentru aceste cercetări se folosesc surse de izotopi radioactivi cu radiații γ -dure (de obicei Co^{60}) — care se introduc în diferite zone ale zidăriei. Prezența sau dispariția unei surse din zona respectivă se controlează prin mai multe metode și anume :

I. La exteriorul furnalului, în dreptul sursei respective se instalează detectori de radiații și se înregistrează numărul de impulsuri emise de sursă. Scăderea la un moment dat a activității sursei și dispariția ei completă semnalează deci uzarea zonei refractare respective [1], [3], [6].

II. În cazul în care sursele sînt plasate în spre interiorul furnalului, detectarea lor de la exterior, printr-o căptușeală de cîțiva metri grosime, este dificilă și ar trebui surse de radiații prea intense. În acest caz se urmărește apariția activității în șarjele de fontă elaborate și cînd se constată că fonta este activă, se stabilește care sursă s-a dizolvat, ținînd seama de

detaliile montării surselor. Pentru acest caz, — al marcării zonelor din profunzimea furnalului, — sînt posibile două variante :

a) — surse de intensitate medie se plasează în același plan de-a lungul razei furnalului, la distanțe diferite de suprafața interioară a căptușelii. La exterior se înregistrează intensitatea totală de radiație și prin urmărirea scăderii radiației totale la exterior și în același timp controlînd prin măsurarea activității fontei, se determină evoluția uzurii zidăriei în zona respectivă [1], [6];

b) — se folosesc surse cu intensitate mare a izotopilor diferitelor metale (Co^{60}, Ta^{182}, Ag^{110}, Zn^{65}), plasate în spre suprafața interioară a căptușelii, aceste surse nefiind detectate de la exterior. Dizolvarea lor în fontă se semnalează prin apariția activității în fontă, iar identificarea sursei care s-a dizolvat se face determinînd prezența metalului respectiv în fontă [4].

III. O metodă experimentată mai recent de cercetătorii sovietici permite folosirea la marcarea vetrei a unor surse relativ slabe (30—40 mc), a căror prezență și dispariție se urmărește cu ajutorul unor detectoare speciale, de dimensiuni mici, montate în sonde răcite cu apă care se introduc în straturile inferioare ale vetrei [2], [4]. Acest sistem de lucru trebuie însă folosit cu mari precauții, deoarece se știe că în vatră și creuzet nu se admit rosturi mari în zidărie, întrucît ele pot antrena infiltrări locale de fontă care să ducă la străpungeri, — astfel încît considerăm că acest mod de detectare al surselor este bine să fie evitat pentru zonele de profunzime și eventual experimentat cu titlu de încercare numai pentru zonele dinspre exteriorul zidăriei.

2. STABILIREA METODEI DE CERCETARE ȘI EXPERIMENTARE

În baza datelor din literatura de specialitate, menționate rezumativ mai sus și a analizei posibilităților existente în țară, în ceea ce privește aparatura necesară precum și faptul că a fost necesar să se precizeze o serie mare de detalii exprimentale locale, întrucît literatura dă numai date cu caracter general, — în 1961 s-au marcat orientativ furnalele noi de la C.M. Reșița. Prin aceste prime lucrări s-au stabilit efectiv o serie de elemente tehnice necesare pentru precizarea metodei de lucru.

S-au stabilit următoarele condiții pentru studiul orientativ al uzurii la furnale :

a. *Metodă de marcare mixtă*

— O parte din surse s-au montat în zonele de zidărie dinspre mantaua furnalului și se detectează de la exterior, cu ajutorul unor contori instalați la exteriorul furnalului, în dreptul surselor respective (în sacul de cărbune, etalaj și partea superioară a creuzetului).

— O parte din surse s-au montat în zonele de zidărie din profunzimea furnalului (vatră și creuzet) și dizolvarea lor se detectează din acti-

vitatea fontei. Pentru a identifica șarjele de fontă active s-a instalat un avertizor de radiații în zona sticului de fontă, care să semnalizeze la trecerea fontei active.

b. *Tipul de surse folosit*

Pentru experimentările noastre s-au folosit surse de radiații γ dure care să îndeplinească următoarele condiții:

— perioada de înjumătățire a izotopului să fie apropiată de durata de lucru apreciată pentru zona de zidărie respectivă;

— substanța radioactivă respectivă să se dizolve în fontă;

— mărimea sursei să fie aleasă în așa fel încît prin dizolvare în fontă aceasta să nu devină prea activă, pentru a putea fi întrebuințată în mod normal în orice scop, fără nici un pericol;

— doza de radiații la exteriorul furnalului să nu depășească normele stabilite de protecția muncii pentru personalul care lucrează la furnale;

S-au ales pentru marcare izotopii: Co^{60}, Ag^{110}, Ta^{182}, Zn^{65}, (Ni^{63} + Co^{60}), care îndeplinesc primele două condiții de bază și în același timp permit marcarea mai multor zone din profunzimea furnalului (cum am arătat anterior).

c. *Principiul de calcul al surselore*

Pentru calcul surselor s-au luat în considerație aspectele diferite legate de metodele de detecție folosite și anume:

1. *Mărimea surselor care se detectează din activitatea fontei* se calculează ținînd seama în primul rînd de mărimea șarjei de fontă a furnalului respectiv. E.W. Voice [3], [5] a stabilit prin lucrările sale că o activitate de 0,2 mc/tonă fontă este suficientă pentru a putea fi detectată cu metodele curente, precizînd în același timp că pentru ca o fontă să poată fi folosită în orice scop, în condiții normale, fără a periclita pe cei ce o prelucrează sau o folosesc, — activitatea ei nu trebuie să depășească 0,3—0,4 mc/tonă.

Datele privind conținutul maxim admis de 0,4 mc/tonă pentru o fontă care se dă în uz normal, — au fost confirmate și de cercetători sovietici [6], care precizează că o fontă cu un conținut de aprox. 0,4 mc/tonă nu a provocat într-un timp îndelungat o voalare a hîrtiei fotografice mai mare decît voalarea obișnuită care se produce în condiții de depozitare normală a hîrtiei, fără prezența de materiale active.

În acest caz deci activitatea surselor — „a" — se calculează în așa fel încît prin dizolvarea lor în fontă ele să poată fi detectate ($0{,}4$ mc/t $\geqslant a > 0{,}2$ mc/t). Totuși trebuie în general prevăzută o corecție la acest calcul, de obicei fiind necesar să se introducă surse mai mari decît 0,4 mc/tonă, ținînd seama că:

— Modul de dizolvare al surselor în fontă nu se cunoaște cu certitudine. Nu se știe exact dacă o sursă se va dizolva și omogeniza bine în toată

șarja de fontă sau va rămîne localizată într-o zonă restrînsă de topitură. Chiar în ipoteza că s-ar dizolva și repartiza omogen în creuzet (proces încă neclarificat de specialiștii siderurgi) — incertitudinea rămîne, pentru că o sursă poate începe să se dizolve exact în momentul cînd se descarcă o șarjă și poate fi deci antrenată fără a se omogeniza, — sau poate rămîne în lentila de fontă formată la baza creuzetului și să se elimine treptat, în mai multe șarje succesive.

— De asemenea, nu se poate cunoaște cu suficientă aproximație perioada în care se va uza o anumită zonă — aceasta fiind de fapt chiar scopul lucrării. Se poate ca o zonă de zidărie să dureze dublu sau triplu față de cît s-a prevăzut și în acest caz sursa își pierde treptat activitatea din cauza înjumătățirii izotopului respectiv — și final, cînd ajunge să fie dizolvată în fontă, activitatea ei poate fi atît de slabă încît nu se mai poate detecta. Astfel, de exemplu de obicei vatra unui furnal durează, în medie, 4—5 ani, însă sînt cazuri de furnale care au funcționat chiar 7—10 ani. În acest caz, chiar viața izotopului Co^{60} este deci depășită (perioadă de înjumătățire aprox. 5 ani).

2. *Mărimea surselor care se detectează de la exteriorul furnalelor* se calculează în funcție de absorbția radiațiilor γ în cărămizile refractare, în blindajul metalic al cuptorului, în răcitor și în celelalte materiale de construcție. Intensitatea de radiație a unei surse se determină din relația

$$I = \frac{I_0 . S . k . e^{-\Sigma \mu_i x_i}}{4 \pi (\Sigma \chi_i)^2}, \qquad (1)$$

unde: I_0 = numărul de impulsuri pe secundă,
S = secțiunea efectivă a numărătorului,
k = coeficientul de efectivitate al numărătorului,
μ_i = coeficientul de absorbție în materialul căptușelii,
χ_i = grosimea materialului căptușelii.

În general totuși, pe baza acestei relații se determină numai orientativ mărimea sursei, deoarece de obicei nu se pot cunoaște cu suficientă precizie coeficienții de absorbție în diferitele materiale (termenii μ_i) astfel încît este necesar totdeauna să se determine experimental mărimea sursei, prin măsurători directe.

Pentru o bună detectare de la exterior este suficient să se determine mărimea sursei în așa fel, încît numărătorul de radiații să înregistreze în dreptul sursei o radiație de 3—4 ori mai mare decît fondul de radiații cosmic.

3. *Durata prezenței surselor în furnal.* Pentru ambele tipuri de surse — atît pentru cele detectate de la exterior cît și pentru cele detectate din activitatea fontei s-a ținut seama la aprecierea timpului cît vor sta sursele în furnal, de presupunerile actuale privind data uzurii aproximative a zonelor respective de zidărie în care s-au montat sursele.

Astfel, zonele de profunzime din vatră și creuzet s-au marcat cu izotopi de viață lungă (Co^{60}), iar zonele în care s-a prevăzut o uzură mai

rapidă (etalaj, sac de cocs etc.) s-au marcat cu izotopi de viață scurtă (Ta^{182}, Zn^{65}, Ag^{110}). În tabela 1 dăm caracteristicile principale ale izotopilor folosiți.

Tabela 1

Caracteristicele izotopilor folosiți pentru marcarea căptușelii furnalelor și metoda de calcul a activității specifice.

Izotop	Perioada de înjumătățire T 1/2	Energia radiațiilor în MeV	Secțiunea eficace de captură (barni $\times 10^{24}$) σ	% de izotop care se activează din elementul iradiat	Timp de înjumătățire (în secunde)	Activitatea specifică a izotopului în ipoteza că a fost iradiat într-un flux de 10^{12} n/cm^2
Co^{60}	5,2 ani	f. complexă (1,174 ; 1,332)	20	1	$16,4.10^7$	5,41 mC/g
Ag^{110}	270 zile	f. complexă (0,116 ; 1,516)	2,8	0,4865	$2,33.10^7$	0,208 ,,
Ta^{182}	111 zile	complexă (0,068 ; 1,188)	21,3	1	$0,958.10^7$	1,87 ,,
Zn^{65}	245 zile	1,118 (45%)	0,5	0,4889	$2,11.10^7$	0,061 ,,

Activitatea specifică a unui element iradiat cu neutroni se obține din formula :

$$S = \frac{0,6.\varnothing.\sigma}{3,7\times10^{10}\times A}\left(1-e^{\frac{-0,69t}{T\,1/2}}\right)$$

în care :

S = activitatea specifică în curie/gram,
$\varnothing$ = fluxul de neutroni în cm^2 s,
A = greutatea atomică a elementului,
t = timpul de iradiere, în secunde,
T 1/2 = timpul de înjumătățire, în secunde,
σ = secțiunea eficace de captură, în barni.

Folosirea izotopilor cu viață scurtă (Ta, Ag, Zn) este indicată nu numai pentru că oferă posibilitatea de a marca mai multe zone de profunzime, — ci ea este indicată și pentru sursele detectate de la exterior, pentru zonele cu uzură mai rapidă(3 luni — 1 an), deoarece în acest caz fonta în care s-au dizolvat sursele își pierde în timp foarte scurt activitatea.

d. *Modul de pregătire al surselor*

Mărimea surselor s-a calculat în baza datelor tehnice de construcție a zidăriei furnalului și a mărimii unei șarje de fontă. Posibilitatea detectării de la exterior s-a verificat și experimental, direct la furnal, înainte de montarea surselor.

Metalele respective — Co, Ag, Ta, Zn (granule, bloc sau pulbere) au fost iradiate cu neutroni în reactorul IFA — timpul necesar pentru obținerea activității necesare fiind stabilit pentru fiecare sursă, în baza considerentelor anterioare de la punctul c_1 și c_2 substanțele active astfel obținute s-au introdus în fiole ceramice speciale, elaborate în laboratorul nostru în acest scop.

Este necesar ca aceste fiole de protecție să îndeplinească o serie de condiții pentru a corespunde scopului și anume :

— materialul să fie superrefractor (Pt $\geqslant$ 1600°C);

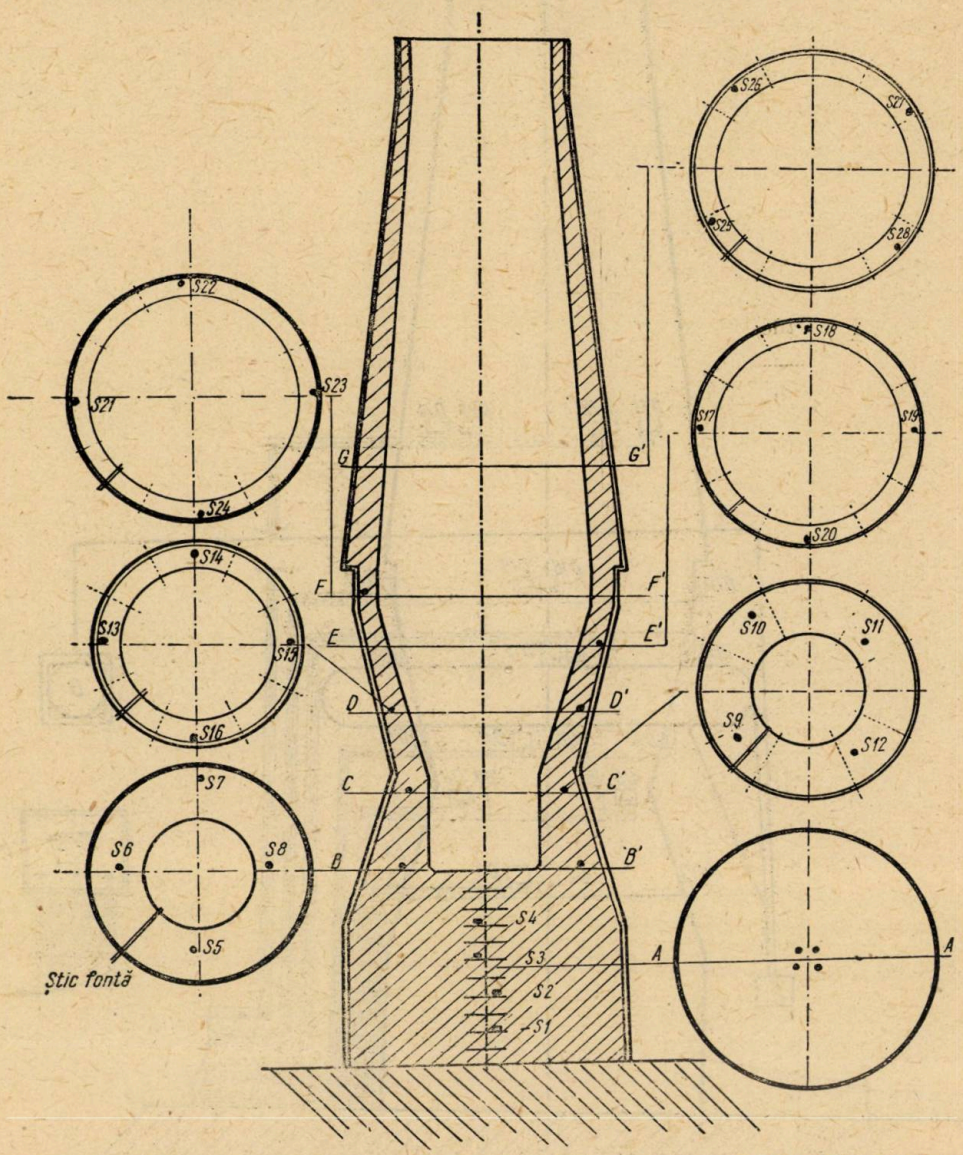


Fig. 1. — — Schema amplasării surselor radioactive în căptușeala refractară a furnalului ($S_1 - S_{28}$ = surse radioactive).

— să fie practic complet impermeabil, pentru a nu permite infiltrarea metalului topit ;

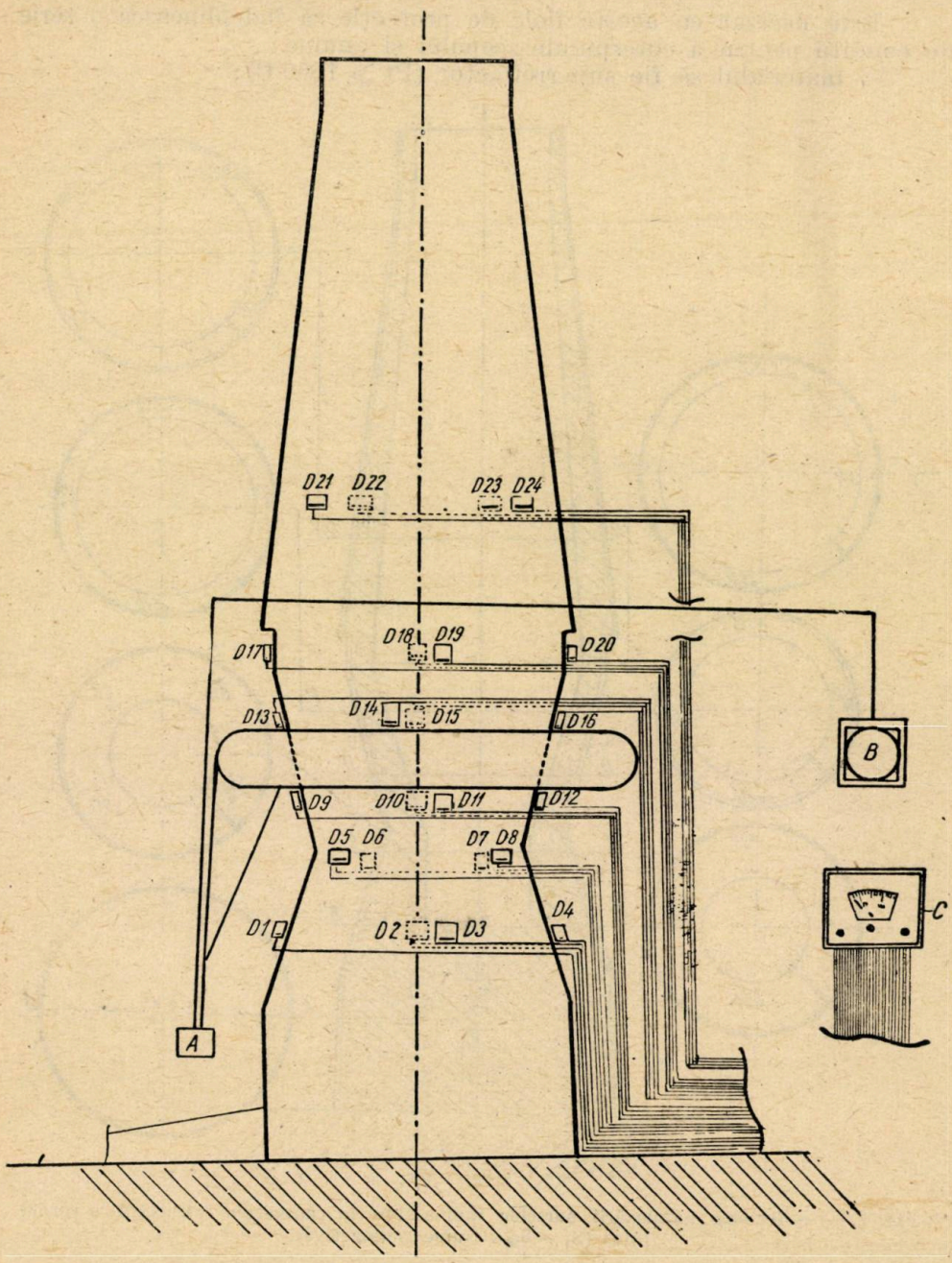


Fig. 2. — Schema montării aparaturii de detectare a surselor radioactive din furnal : *A* = avertizor de radiații ; *B* = semafor ; *C* = indicator-înregistrator de radiații ; *D* = detector de radiații ($D_1 - D_{24}$).

— să aibă rezistențe mecanice și termice suficient de mari pentru a nu se fisura la unele șocuri termice sau solicitări mecanice;

— să reacționeze relativ repede cu fonta topită, pentru a fi atacate rapid cînd vin în contact cu baia metalică și a permite astfel dizolvarea în fontă a metalului radioactiv (Co, Ag etc.) — evitînd trecerea sursei în zgură.

Unii autori menționează că au obținut rezultate optime folosind fiole de alundum.

În laboratorul nostru s-au elaborat fiole dintr-un material superaluminos special, care îndeplinește toate condițiile de mai sus și cu care s-au obținut rezultate bune — întrucît am constatat efectiv, pentru furnalul 1 — CMR, că toate sursele dispărute pînă în prezent s-au dizolvat în fontă. Data dispariției unei surse care se detectează la exterior a coincis cu apariția activității în fontă, în aceeași zi. Dimensiunile fiolelor au variat între $\varnothing$ 10—16 mm și lungime 30—70 mm.

Menționăm că din acest punct de vedere unii cercetători din străinătate (R.D.G. etc.) au întîmpinat dificultăți, în sensul că, din cauza folosirii unor fiole necorespunzătoare, nu au mai putut detecta în fontă sau de la exterior sursele introduse în furnal. Este probabil că în acest caz izotopul radioactiv s-a infiltrat lent în zidăria furnalului sau a trecut în zgură.

În figura 1 redăm schematic un exemplu de mod de marcare a zidăriei unui furnal înalt cu surse de izotopi radioactivi.

3. APARATURA DE DETECTARE A PREZENȚEI SURSELOR RADIOACTIVE

Controlul surselor montate în căptușeala furnalului s-a făcut cu ajutorul a două aparate, special proiectate și construite în cadrul IFA în 1961, pentru a răspunde în modul cel mai adecvat cerințelor impuse de studiul uzurii căptușelii.

Dintre aceste cerințe, două au o importanță deosebită și anume:

a. *Stabilirea datei cînd o anumită sursă radioactivă părăsește locul* în care a fost zidită, deci indicarea momentului în care uzura a ajuns într-o regiune bine cunoscută;

b. *Luarea de măsuri de siguranță* în cazul în care una din sursele radioactive plecată din locul său inițial nu s-a dizolvat decît parțial sau de loc în masa de fontă și prezintă deci pericolul unei iradieri intense (caz de altfel puțin probabil, după constatările noastre din 1961).

Prima condiție a fost satisfăcută parțial prin montarea aparatului denumit „Indicator de surse radioactive", care indică în permanență activitatea surselor montate suficient de aproape de mantaua furnalului, astfel încît să poată fi detectate prin exterior (sursele montate la partea superioară a creuzetului, etalaj și sacul de cocs). Detectarea surselor montate în vatră nu se poate face însă de la exterior și deci determinarea gradului de uzură al zonei respective nu se poate face decît prin măsurarea probelor de fontă luate regulat de la fiecare șarjă.

A doua condiție este îndeplinită prin montarea unui avertizor rapid de radiații, care semnalizează orice sursă concentrată care trece prin jgheabul de fontă.

4. REZULTATE OBȚINUTE

În cursul anului 1961 s-au marcat după cum am menționat mai sus, zone din căptușeala refractară a două furnale înalte noi cu o capacitate de 700 m^3 de la C.M. Reșița. S-au introdus astfel surse radioactive în zidăria vetrei, creuzetului, în etalaj și sacul de cărbune.

După montarea aparaturii și intrarea în funcțiune a furnalelor, s-a urmărit permanent prezența surselor și de asemenea apariția activității în șarjele de fontă. În figura 3 redăm pentru orientare variația în timp a activității șarjelor de fontă la furnalul nou nr. 1 Reșița în perioada august — decembrie 1961, din care rezultă net frecvența dizolvării surselor radioactive, cît și faptul că apariția activității în fontă la dizolvarea unei surse este suficient de sensibilă.

Prin urmărirea dizolvării surselor radioactive în fontă s-au putut face pînă în prezent observații interesante privind evoluția uzurii căptu-

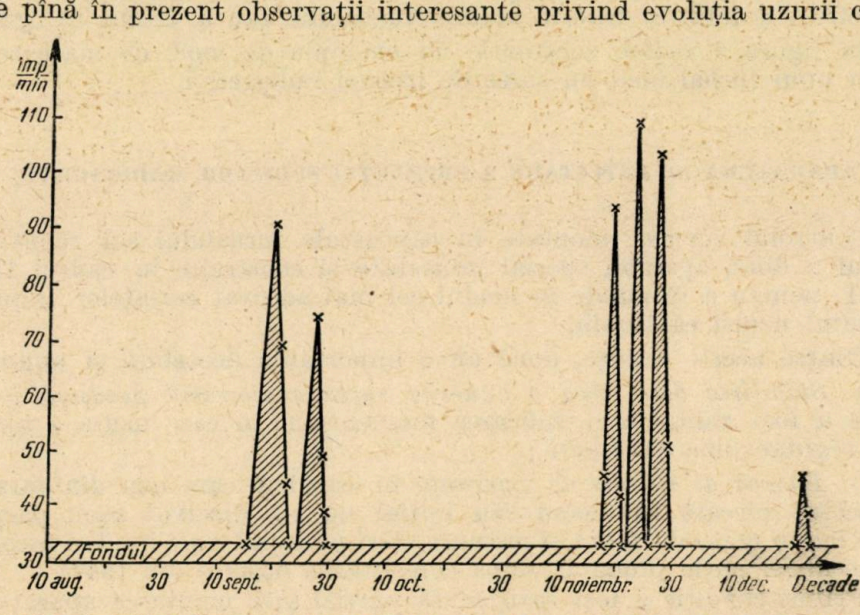


Fig. 3. — Variația activității fontei elaborate într-un furnal, datorită dizolvării de surse radioactive.

șelii furnalelor înalte, în stadiul inițial de funcționare (primele 6 luni) și studiul continuă.

Astfel de exemplu s-a constatat o uzură destul de avansată, în stadiul inițial, în zona creuzetului, la îmbinarea cu vatra și în regiunea

gurilor de zgură. De asemenea la unul din furnale s-a constatat că uzura nu a fost relativ simetrică, ci a evoluat mai rapid pe o parte a furnalului (partea stîngă) decît pe cealaltă.

Aceste observații constituie date utile atît pentru proiectarea furnalelor, cît și pentru urmărirea funcționării lor.

5. CONCLUZII

În baza cercetărilor experimentale efectuate pînă în prezent în 1961 la C.M. Reșița în lucrările privind studiul uzurii căptușelii refractare a furnalului înalt, prin marcarea celor două furnale noi de 700 m^3 și urmărirea uzurii, se pot trage următoarele concluzii:

1. *Metodica de cercetare* stabilită în baza analizei documentației de specialitate și a condițiilor locale ale lucrărilor, este perfect indicată scopului și anume:

a) *sistemul de marcare* — cu unele surse detectabile de la exterior și altele din activitatea fontei este util întrucît permite marcarea unui număr suficient de mare de poziții din zonele de profunzime ale furnalelor;

b) efectiv s-a constatat că *sursele trec în fontă* și se dizolvă relativ uniform;

c) *activitatea* celor mai active șarje nu a depășit 3—4 fonduri, deci fontele respective se pot utiliza în mod obișnuit, cu atît mai mult cu cît ele se mai diluiază în melanjor și la oțelării;

d) *sistemul de urmărire al dizolvării surselor* în fontă este eficient, dispariția unei surse detectabilă de la exterior coincide cu apariția activității în fontă, și prin diferență, atunci cînd nu se constată dispariția nici unei surse exterioare și totuși apar șarje active — se identifică sursele din profunzimea furnalului;

e) *dizolvarea unei surse în fontă* se repartizează de obicei pe 2—4 șarje. S-a verificat în toate cazurile că la dispariția unei surse prima șarjă este mai activă (3—4 fonduri), următoarele 1—2 șarje sînt mai slab active (2—3 fonduri) și apoi pentru a 3-a sau a 4-a șarjă activitatea scade la fondul normal.

Întrucît toate sursele montate în furnal au fost calculate de așa manieră încît la dizolvarea lor ele să nu dea o activitate mai mare de 0,4 mc/tonă, *în cazul dizolvării complete a sursei într-o singură șarjă de fontă*, rezultă că activitatea fontelor în care s-au dizolvat surse, nu a fost de loc dăunătoare — atît timp cît în realitate activitatea admisibilă de 0,4 mc/tonă pentru o singură șarjă s-a repartizat în mod curent la 3—4 șarje.

Se constată că o activitate de aprox. 0,1 mc/tonă este detectabilă prin metodele curente de măsură folosite în lucrările noastre.

2. *Studiul evoluției uzurii* căptușelii furnalului înalt este posibil la noi în țară cu sistemul de marcare cu izotopi radioactivi experimentat în 1961.

În urma rezultatelor obținute prin experimentarea metodicei de mai sus, metoda respectivă nu mai apare numai ca o metodă de studiu a uzurii căptușelii, ci ca *metodă efectivă de control pentru evoluția uzurii căptușelii furnalelor* — urmărind, la fiecare furnal nou marcat, atît aspecte de uzură deja experimentate, cît și unele aspecte noi care apar pe parcurs și sînt necesare pentru furnaliști și proiectanți.

Primită la redacție la data de 8 mai 1962.

ИЗУЧЕНИЕ ИЗНОСА ОГНЕУПОРНОЙ ФУТЕРОВКИ ДОМЕННОЙ ПЕЧИ ПРИ ПОМОЩИ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ

РЕЗЮМЕ

На основании промышленного испытания, двух строящихся металлургических печей, авторы выработали способ мечения и наблюдения за протеканием во времени износа огнеупорной футеровки доменных печей при помощи радиоактивных изотопов. Уточнены подробности метода — интенсивность источников радиоактивности, способ расположения и введения в капсюли — используя изотопы с жесткой радиацией γ (Co^{60}, Ag^{110}, Ta^{182}, Zn^{65}) и комплексный способ мечения при помощи одного ряда радиоактивных источников, установленных на внешних зонах кладки (на заплечиках, колошнике и шахте доменной печи), детектируемых снаружи печи, и другого ряда источников, установленных внутри кладки (лешади, горне), детектируемых активностью чугуна. Специально для этой цели была изготовлена и установлена аппаратура, приспособленная для детектирования источников и сигнализации активных плавок чугуна. После пуска доменных печей была установлена техническая эффективность метода, с получением результатов, полезных для эксплуатации и проектировки доменных печей. Метод распространяется дальше как метод контроля износа футеровки доменных печей.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Схема расположения радиоактивных источников в огнеупорной футеровке доменной печи ($S_1 - S_{28}$ = радиоактивные источники).

Рис. 2. — Схема монтажа аппаратуры для детектирования радиоактивных источников в доменной печи: *A* — сигнальщик радиаций, *B* — семафор, *C* — указатель регистрирующий радиации, *D* — детектор радиаций ($D_1 - D_{21}$)..

Рис. 3. — Изменение активности выплавленного в доменной печи чугуна благодаря растворению радиоактивных источников.

ÉTUDE DE L'USURE DU REVÊTEMENT RÉFRACTAIRE D'UN HAUT FOURNEAU À L'AIDE DES ISOTOPES RADIOACTIFS

RÉSUMÉ

Les expériences industrielles effectuées sur deux hauts fourneaux métallurgiques en construction ont permis aux auteurs d'établir un procédé de marquage et de suivre l'évolution, dans le temps, de l'usure du revêtement réfractaire des fourneaux à l'aide des isotopes radioactifs. Ils ont précisé les détails de la méthode — tels que l'intensité des sources radioactives, le mode d'emplacement et d'infiolage — en utilisant des isotopes à radiation γ dure (Co^{60}, Ag^{110}, Ta^{182}, Zn^{65}) et un mode de marquage complexe — par une série de sources radioactives montées dans les zones extérieures du briquetage (dans l'étalage, le sac de coke, et la cuve), décelables à l'extérieur du haut fourneau et par une seconde série de sources, montées dans les zones profondes de la maçonnerie (foyer, creuset), décelables par l'activité de la fonte. Dans ce but, on a construit et installé l'appareillage susceptible de déceler les sources et de signaler les charges de fonte actives. Après la mise en route des hauts fourneaux, on a constaté l'efficience technique de la méthode et obtenu des résultats utiles pour l'exploitation et la construction des fourneaux. Cette méthode a été étendue maintenant au contrôle de l'usure du revêtement d'autres hauts fourneaux.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Schéma de l'emplacement des sources radioactives dans le revêtement réfractaire du haut fourneau (*S1 — S28* = sources radioactives).

Fig. 2. — Schéma du montage de l'appareillage pour la détection des sources radioactives situées dans le haut fourneau.

A = Avertisseur de radiations ; *B* = sémaphore ; *C* = indicateur-enregistreur de radiations ; *D* = détecteur de radiations (*D1 — D24*).

Fig. 3. — Variation de l'activité de la fonte élaborée dans un haut fourneau, par suite de la dissolution de sources radioactives.

BIBLIOGRAFIE

1. P. L. Gruzin, S. V. Zemskii, *Studiul uzurii căptușelii refractare a cuptoarelor metalurgice cu ajutorul izotopilor radioactivi.* Zavodskaia Laboratoria, *2* (1956).
2. P. L. Gruzin, V. N. Afanasiev, S. V. Zemskii, *Studiul și controlul proceselor metalurgice din furnal cu ajutorul izotopilor radioactivi și al radiațiilor nucleare*, Stal, *4* (1959).
3. E. W. Voice, Journal of Iron and Steel Institute, **167**, *2* (1951).
4. P. L. Gruzin și alții, *Studiul și controlul uzurii căptușelii furnalului.* Stal, *9* (1960).
5. I. S. Kulikov, I. A. Popov, *Folosirea izotopilor radioactivi în metalurgie.* Moscova, 1956.
6. A. M. Samarin, *Emploi des isotopes radioactifs artificiels pour l'étude des processus d'élaboration de l'acier et de la fonte.* Conf. Geneva *15* (1955).
7. I. P. Beleaev, Biulleten ȚNII CM, *14* (1958).

V. I. TRETIAKOV, *Metallokeramiceskie tverdîie splavi* (Aliaje dure metaloceramice). Metallurghizdat, Moskva, 1962, 592 p.

În ultimii 20 ani ai secolului nostru, apariția producției așa-numitelor aliaje dure metaloceramice, a fost condiționată în dezvoltarea tehnicii, de doi factori :

— de dezvoltarea unei noi metode de fabricare a pieselor metalice, denumită metalurgia pulberilor

— și de elaborarea procedeelor de obținere a substanțelor cvasi-metalice extrem de dure : carburile, siliciurile, nitrurile și borurile unor metale de tranziție din sistemul periodic, ca W, Ti, Ta, Nb, Mo.

Aliajele dure metaloceramice reprezintă compoziții care constau din compuși duri foarte refractari, de obicei în asociere cu metale, cu mult mai fuzibile, ce au căpătat denumirea de lianți.

Proprietățile necesare și structura acestor aliaje se realizează în condițiile în care componenții greu fuzibili (carburile unor metale ca W, Ti, Ta) de compoziție determinată, nu se topesc în procesul de fabricare a aliajului prin sinterizarea amestecurilor sub formă de pulberi. Componenții refractari sub formă de pulberi ai metalelor de legătură, se topesc dizolvînd de cele mai multe ori doar o mică parte din compușii greu fuzibili în stare solidă.

Se cunosc, de asemenea, aliaje metaloceramice care constau numai din compuși duri (așa-numitele aliaje fără liant) și care se obțin prin sinterizarea pulberilor microgranulare a acestor compuși.

Materialele cvasi-metalice dure sînt aliajele dure metaloceramice moderne care reprezintă compușii carbonului, azotului, borului și siliciului cu elementele de tranziție ale sistemului periodic și în special cu metalele greu fuzibile din grupele IV, V, VI : Ti, V, Cr ; Zr, Nb, Mo ; Hf, Ta, W.

Dintre compușii duri, o largă răspîndire practică în fabricarea aliajelor dure metaloceramice, au căpătat pînă în prezent numai carburile și în special monocarbura de tungsten, carbura de titan și cea de tantal. O aplicare în mai mică măsură o au carburile de vanadiu, molibden și crom.

În ultimii ani au căpătat o importantă valoare industrială borurile de zirconiu și titan și siliciura de molibden.

Aliajele dure metaloceramice moderne cunoscute pînă în prezent pot fi împărțite în trei grupe principale :

1. Aliaje de scule ce se folosesc pentru confecționarea diferitelor tipuri de scule, ca de exemplu cele întrebuințate la prelucrarea prin așchiere a metalelor și a materialelor nemetalice și la perforarea rocilor etc.

2. Aliaje de construcții pentru fabricarea unor piese de mașini și mecanisme în mișcare, rezistente la uzură și de asemenea pentru fabricarea pieselor necesare aparatelor cu proprietăți speciale ca : valori ridicate ale limitei de rezistență la compresiune și ale modulului de elasticitate.

3. Aliaje rezistente și stabile la temperaturi ridicate.

În lucrarea de față sînt descrise în special aliajele dure pentru scule cu bază de monocarbură de tungsten și carbură de titan, uneori conținînd ca adaos, cantități mici de carburi de tantal, niobiu, vanadiu, crom.

Ca metal liant este folosit cobaltul, iar în unele cazuri, nichelul și fierul.

Structura eterogenă a acestor aliaje, descrisă în mod detaliat în partea I a lucrării, constă din părți de compuși duri și porțiuni de substanță liantă. Dimensiunile particulelor carbidice dure și ale fazelor de legătură sînt de obicei foarte mici, circa 0,5—10 μ, pentru majoritatea aliajelor tehnice.

Partea a II-a a lucrării cuprinde proprietățile deosebit de interesante ale acestor materiale, datorită cărora sînt utile în multe domenii ale tehnicii.

Dintre acestea se remarcă :

— duritatea mare reunită cu înalta rezistență la uzură prin frecare atît cu metalele cît și cu materialele nemetalice (roci miniere, sticlă, lemn, mase plastice etc.) ;

— capacitatea aliajelor de a-și păstra într-un grad considerabil proprietățile amintite la temperatură ridicată ;

— aliajele nu se deformează plastic la temperatură joasă și nu manifestă o deformare elastică : modulul de elasticitate a acestora are valoarea 50 000—70 000 kg/mm^2, nemaiîntîlnită încă la materialele cunoscute în tehnică ;

— aliajele dure metaloceramice se disting printr-o limită foarte ridicată a rezistenței la compresiune, care atinge 600 kg/mm^2 (valorile limitei rezistenței la încovoiere și la șoc ale acestor aliaje sînt însă relativ mici) ;

— conductibilitatea electrică ridicată este apropiată de cea a fierului și a aliajelor lui ;

— din punct de vedere chimic, aliajele dure metaloceramice sînt extrem de stabile față de acțiunea acizilor și bazelor ; unele din ele nu se oxidează vizibil în aer nici la temperatura de 600—800°C.

Partea a III-a a lucrării cuprinde descrierea proceselor tehnologice de obținere a aliajelor dure metaloceramice și influența acestora asupra proprietăților lor.

Numeroasele date tehnologice indicate, sînt completate cu metodele de microscopie optică și electronică, utilizate în controlul pulberilor și aliajelor folosite (partea a IV-a).

În ceea ce privește domeniile de utilizare a acestor materiale descrise în lucrare, se poate spune că folosirea pentru prelucrarea metalelor prin așchiere, a provocat o adevărată revoluție în acest domeniu industrial.

Cu ajutorul aliajelor dure s-a reușit să se mărească de multe ori viteza de așchiere la prelucrarea metalelor în comparație cu vitezele ce se realizează prin aplicarea oțelurilor rapide și de asemenea s-a mărit considerabil productivitatea în industria prelucrării metalelor.

Aplicarea aliajelor dure a dat posibilitate să se prelucreze pe mașini-unelte chiar piese din materiale dure și abrazive nemetalice (sticlă, porțelan etc.).

Prin aplicarea aliajelor dure în producția sîrmelor metalice, cantitatea de sîrmă care trece printr-o filieră din aliaj dur într-o perioadă de serviciu (de la o polizare la alta) este aproximativ de 1 000 ori mai mare decît prin folosirea unei filiere de oțel.

O mare importanță prezintă de asemenea aplicarea aliajelor dure în minerit (capitolul 18). Perforatoarele la care se folosesc în prezent aliaje dure sînt de zeci de ori mai rezistente în comparație cu cele de oțel ce se foloseau în trecut pentru o mărire de cîteva ori a vitezei de perforare.

În industria carboniferă, aplicarea aliajelor dure a dat un bun rezultat în comparație cu sculele din oțel.

Economicitatea aplicării aliajelor dure metaloceramice constă în aceea că elementul prețios — tungstenul — care este componentul principal în compoziția acestor aliaje, dă un efect incomparabil mai mare decît de exemplu în compoziția oțelurilor rapide ce se foloseau pentru prelucrarea metalelor. Astfel sculele din aliaje dure care au în compoziția lor 1 kg tungsten pot prelucra de 5 ori mai mult metal decît sculele din oțel rapid cu aceeași cantitate de tungsten.

Descrierea amănunțită a acestor materiale inserată în cele 19 capitole, se încheie cu un tablou ce cuprinde mărcile industriale a celor mai importante aliaje dure metaloceramice cunoscute în tehnică.

Lucrarea conține un bogat material bibliografic (563 citate) împărțit pe capitole, util cititorului pentru aprofundarea problemelor ce-l interesează mai mult.

Deosebit de importantă prin faptul că tratează problemele legate de materialele dure metaloceramice la un înalt nivel științific, lucrarea se adresează cercetătorilor, inginerilor și tehnicienilor metalurgiști din industria constructoare de mașini și de prelucrarea metalelor și de asemenea studenților din învățămîntul superior.

Aurelia Protopopescu

I. M. FEDORCENKO, R. A. ANDRIEVSKII, *Osnovî poroşcovoi metallurghii* (Bazele metalurgiei pulberilor). Izdatelstvo AN USSR, Kiev, 1961, 420 p.

Metalurgia pulberilor, care a cunoscut o dezvoltare industrială remarcabilă numai de la începutul secolului nostru, constituie un domeniu nou de metalurgie aplicată în plină și rapidă dezvoltare. Această dezvoltare a antrenat un număr de metalurgi din industrie și cercetare, fără o pregătire specială și care s-au format în general pe domenii de lucru foarte înguste.

În legătură cu aceasta a apărut necesitatea acută a unui tratat accesibil, referitor la bazele teoretice și tehnologice a proceselor de producere de piese și materiale sinterizate.

O serie de cărți care au avut de scop să acopere un astfel de gol, ca de exemplu lucrarea lui R. Kieffer și W. Hotop sau tratatul lui C. G. Goetzel, ca și lucrările scrise de M. I. Balșin, B. A. Borok sau I. I. Olhov sînt mai vechi decît zece ani și epuizate.

În lucrarea de față, *Bazele metalurgiei pulberilor*, cei interesați în problemele pieselor sinterizate, pot căpăta ușor o vedere de ansamblu asupra stadiului actual al cunoștințelor în acest domeniu.

Autorii au reușit, bazați pe o bogată literatură de specialitate ca și pe propriile lor rezultate experimentale (543 referințe bibliografice) să expună cît se poate de complet ceea ce trebuie știut asupra proceselor de metalurgia pulberilor.

Lucrarea cuprinde considerații teoretice și practice asupra proceselor tehnologice de metalurgia pulberilor.

Ținînd seama de orientarea cărții, s-au prezentat o serie de rezultate, prin formule date ca atare, fără deducții, indicîndu-se numai ideea de la baza calculului.

În primele două capitole sînt descrise metodele de obținere ale pulberilor și proprietățile lor.

Se insistă şi sînt dezvoltate acele metode care au căpătat dezvoltare industrială mai largă, în special cele bazate pe reducere, electroliză şi pulverizare. Proprietăţile pulberilor şi metodele de control se referă atît la caracteristice fizice de bază, în general, mai greu de evaluat, cît şi la o serie de caracteristici tehnologice — dependente de primele — care permit o caracterizare aproximativă a pulberilor referitor la comportarea ei în procesul de comprimare şi sinterizare şi o apreciere preliminară a proprietăţilor produsului finit sinterizat.

În următoarele două capitole sînt generalizate regulele de comprimare şi sinterizare ale produselor metalurgiei pulberilor.

Sînt analizate aspectele specifice ale comprimării unei pulberi, influenţa comprimării asupra densităţii — deci asupra proprietăţilor — comprimatului crud, precum şi limitările şi posibilităţile realizării pieselor prin formare la matriţe.

O serie de procedee mai noi ca, presarea hidrostatică, turnarea în pastă, comprimarea la cald, extruderea, laminarea şi presarea continuă a pulberilor fac obiectul unei evaluări critice judicioase.

Partea rezervată sinterizării — cea mai dezvoltată, 130 pagini — constituie o expunere sistematică a proceselor care au loc la transformarea comprimatului crud în corp metalic coerent, sub influenţa temperaturilor ridicate, în cazul sistemelor omogene sau heterogene, cu sau fără prezenţa unei faze lichide.

Cinetica sinterizării ca şi proprietăţile fizice şi mecanice ale corpurilor sinterizate sînt prezentate pe baza unui material experimental extrem de bogat.

Interacţiunea dintre condiţiile de comprimare şi sinterizare, şi caracteristicile pulberilor sînt evaluate în raport cu proprietăţile rezultate în final.

Utilajul de comprimare şi sinterizare este descris pe scurt în măsura în care este necesar pentru înţelegerea proceselor.

Problemele de amănunte de fabricaţie pentru diverse categorii de materiale şi descrierea utilajelor specifice vor face obiectul — aşa cum este specificat în prefaţă — unei lucrări ce urmează să apară ulterior.

Ultimile două capitole — mai scurte — se referă la tratamente suplimentare — pentru îmbunătăţirea proprietăţilor mecanice, calibrare, protecţia împotriva coroziunii — şi la măsuri de protecţia muncii şi tehnica securităţii în industria metalurgiei pulberilor.

Interesul acestui nou domeniu al tehnicii — puţin cunoscut şi mai puţin aplicat la noi — precum şi prezentarea sistematică, completă şi la un înalt nivel al lucrării ar justifica o cunoaştere mai largă la noi în ţară a lucrării, prin traducerea ei.

Lucrarea se adresează inginerilor şi cercetătorilor care lucrează în domeniul metalurgiei pulberilor, ea putînd în acelaşi timp servi ca manual pentru studenţii în metalurgie fizică şi tratamente termice.

Georgeta Dan

I. G. BOBRO, *Жаростойкие и ростоустойчивые чугуны* (Fonte refractare şi rezistente la creştere). Maşghiz, Moscova 1960, Kiev, 168 pag., 79 fig., 69 tabele.

În condiţiile tehnicii moderne, o serie de piese şi agregate printre care şi piese turnate din fontă trebuie să funcţioneze în domeniul temperaturilor înalte sub acţiunea unor agenţi nocivi din mediul ambiant.

În procesul de utilizare al acestor piese din fontă au loc fenomene extrem de nedorite, cum ar fi distrugerea lor ca urmare a oxidării şi creşterii.

Rezolvarea acestor probleme tehnologice, pune în faţa turnătorilor necesitatea obţinerii pieselor turnate rezistente la temperaturi înalte şi la creştere, cu tendinţă minimă de oxidare internă şi care în acelaşi timp să aibă o bună prelucrabilitate.

Complexitatea mare a acestor cerinţe fac ca rezolvarea problemei alegerii şi obţinerii pieselor rezistente la temperaturi înalte şi la creştere să fie dificilă, ceea ce se reflectă şi în diversitatea mare a datelor din literatura mondială de specialitate, care nu concordă totdeauna unele cu altele şi în cele mai multe cazuri se observă divergenţe în interpretarea lor. În plus, cele mai multe lucrări din acest domeniu se caracterizează printr-o unilaterală tratare a problemei.

Spre deosebire de acestea, lucrarea lui I. G. Bobro, prezintă un rezumat critic al teoriei rezistenţei la temperatură înaltă şi la creştere a fontei, interpretînd diferitele puncte de vedere asupra acestor proprietăţi dîndu-le caracteristicile lor comparative, factorii interni şi externi care influenţează creşterea şi refractaritatea fontei.

Ultimele capitole, uşurează în mare măsură, orientarea către alegerea unei anumite fonte rezistentă la temperatura înaltă şi creştere, funcţie de condiţiile de obţinere şi de lucru ale piesei turnate.

Caracteristica cea mai valoroasă a monografiei lui I. G. Bobro, constă în faptul că premisele teoretice pe care le tratează în prima parte a cărţii sînt completate, în partea a doua, cu date experimentale despre obţinerea şi folosirea noilor mărci de fonte refractare şi rezistente la creştere.

În capitolul I intitulat *Recapitularea teoriei refractarităţii şi rezistenţei la creştere a fontei* tratează succint esenţa fenomenului oxidării metalelor la temperaturi înalte în mediu gazos activ şi mecanismul distrugerii fontei.

În capitolul II, autorul se ocupă de metodica şi condiţiile de determinare a refractarităţii şi rezistenţei la creştere a fontei. Se arată modul de pregătire al epruvetelor pentru cercetare, forma şi dimensiunile lor, diferite metode de apreciere a refractarităţii şi rezistenţei la creştere.

Sînt date schemele unor instalaţii pentru determinarea refractarităţii şi rezistenţei la creştere, condiţiile şi modurile de cercetare la temperaturi înalte.

Capitolul III se ocupă de factorii interni care influenţează rezistenţa la creştere şi refractaritatea fontei, cum ar fi forma, cantitatea şi calitatea incluziunilor de grafit, caracterul masei metalice, compactitatea şi gradul de saturaţie cu gaze.

În continuare, capitolul IV cuprinde influenţa elementelor de aliere asupra refractarităţii şi rezistenţei la creştere a fontei.

Autorul vorbeşte despre condiţiile teoretice ale coroziunii gazoase, condiţiile de formare a peliculei protectoare, teoria alierii pentru obţinerea fontelor refractare cum şi despre influenţa elementelor de aliere.

Deoarece o rezistenţă bună la temperaturi înalte şi creştere nu este influenţată numai de factorii interni studiaţi, în capitolul V, I. G. Bobro tratează factorii externi, care influenţează refractaritatea şi rezistenţa la creştere.

În cuprinsul acestui capitol se găsesc precizări în legătură cu influenţa caracterului mediului în care lucrează piesa cum ar fi atmosfera de gaze inerte sau atmosfera obişnuită. De asemenea, se vorbeşte despre rolul temperaturii, arătîndu-se că distrugerea pieselor de fontă sub acţiunea proceselor de oxidare se accentuează în mod deosebit la creşterea temperaturii. Se mai amintesc şi alţi factori care au o anumită influenţă asupra acestor proprietăţi ale fontei.

În capitolul VI este abordată problema fontelor cenușii obișnuite și slab aliate, fontelor modificate și cu grafit nodular, fontelor maleabile și fontelor albe obișnuite.

Pentru fiecare din aceste categorii de fonte sînt date o serie de diagrame privind compoziția lor, variația proprietăților mecanice la diferite temperaturi, variația proprietăților fizico-mecanice funcție de elementele de aliere, influența grosimii pereților piesei asupra comportării piesei respective etc.

În capitolul următor (cap. VII) sînt studiate fontele mijlocii și înalt aliate : fonte austenitice, fonte aliate cu crom, siliciu, aluminiu etc.

Ca și în capitolul precedent, pentru toate aceste categorii de fonte sînt date diagrame și tabele cu variația compoziției fontelor, gradul de oxidare al fontei în timp la diferite temperaturi, variația proprietăților fontei funcție de temperatură, microstructuri cum și tehnologia obținerii și întrebuințării acestor fonte.

În încheiere, capitolul VIII, prezintă date comparative despre refractaritatea și rezistența la creștere a diferitelor calități de fontă.

Fiind prima lucrare de sinteză a datelor din literatura de specialitate în această problemă, întocmită în urma unui studiu critic al literaturii teoretice și a experiențelor personale, cartea are o valoare deosebită în orientarea cercetărilor viitoare și obținerea pieselor turnate cu rezistență mare la temperaturi înalte și creștere.

Probabil că, viitoarele cercetări se vor îndrepta în direcția studierii influenței conținutului de gaze și incluziuni nemetalice ale fontei, a barbotării fontei cu diferite gaze, a topirii fontei în vid sau a depunerilor homeopatice a fracțiunilor unor elemente ca Ti sau Al.

D. Olărescu

К. П. БУНИН, А. А. БАРАНОВ, Э. Н. ПОГРЕБНОЙ, *Графитизация стали* (Grafitizarea oțelului). Editura Academiei de Științe a R.S.S. Ucraina, Kiev, 1961, 84 pagini, 50 figuri.

Oțelurile grafitate au un domeniu restrîns de folosire, totuși studiul procesului de grafitizare în oțeluri prezintă un interes teoretic deosebit de mare în legătură cu explicarea mecanismului și cineticii grafitizării în aliajele Fe-C în general și în special în fontă.

Ni se pare că noua lucrare a prof. K. P. Bunin analizează problema grafitizării tocmai în scopul precizării unor momente rămase încă discutabile privind legile generale ale procesului de grafitizare.

Într-adevăr, în lucrare se discută din nou problema factorului hotărîtor, care controlează grafitizarea : difuzia carbonului în masa metalică sau autodifuzia atomilor de fier.

Trebuie subliniat faptul, că majoritatea datelor experimentale privind cinetica grafitizării aliajelor de fier s-au obținut pe baza cercetării fontelor. Oțelul a fost folosit pentru acest scop mai rar. Cu toate acestea microstructura oțelului este mai puțin complexă decît a fontei, de aceea interpretarea rezultatelor experimentale se simplifică și în legătură cu aceasta se ușurează rezolvarea multor probleme neclare ale cineticii procesului de grafitizare.

Pe baza cercetărilor metalografice ale oțelului silicios hipereutectoid în stare turnată, deformat și tratat termic se analizează tabloul microscopic al procesului de grafitizare și natura influenței diferitelor prelucrări asupra vitezei de formare și creștere a separărilor de grafit. Se cercetează cauza formării și metodele de eliminare a rupturii cenușii în oțeluri.

Lucrarea cuprinde patru părți distincte : 1) o sinteză a literaturii privind factorii care influențează grafitizarea ; 2) grafitizarea oțelului turnat ; 3) grafitizarea oțelului deformat ; 4) grafitizarea oțelului călit. Lucrarea se termină cu o serie de concluzii generale.

În prima parte a lucrării se trec în revistă fenomenele întîlnite la grafitizarea aliajelor fier-carbon, care atestă afirmația susținută de multă vreme de autori, că rolul hotărîtor în cinetica procesului de grafitizare îl are evacuarea atomilor din masa metalică și nu difuzia carbonului. Fenomenele care se dau ca exemple sînt următoarele : influența siliciului și a elementelor de aliere asupra vitezei de grafitizare, a vitezei de difuzie a carbonului și a vitezei de autodifuzie a locurilor vacante ; influența suprafeței și a defectelor *biografice* ale structurii, influența oxidării etc.

În continuare, autorii analizează tabloul molecular al procesului de îndepărtare a atomilor matriței metalice de la frontul de grafitizare. Se au în vedere cele trei mecanisme posibile de deplasare a acestor atomi : 1) fenomenele de alunecare și forfecare sub acțiunea tensiunilor create în timpul grafitizării aliajelor de fier ; 2) deformarea plastică de tipul fluajului ; 3) îndepărtarea atomilor din matriță prin intermediul deplasării locurilor vacante spre frontul de grafitizare datorită autodifuziei orientate, corespunzătoare gradientului de concentrație a locurilor vacante (mai precis, a gradientului potențialului chimic) care se creează la grafitizare.

În partea a doua se analizează procesul de grafitizare în oțelul turnat, influența defectelor *biografice* (micropori, microfisuri etc.) asupra formării separărilor de grafit, numărul, dimensiunile, forma și repartiția cărora depind de condițiile de elaborare a oțelului, gradul de dezoxidare și degazare și condițiile de solidificare în formă.

Formarea centrelor de grafitizare în oțelul turnat este ușurată și numărul centrelor crește, în cazul dezoxidării oțelului cu aluminiu și al modificării cu diferite adaose.

Se arată, de asemenea, influența recoacerii asupra cineticii procesului de grafitizare.

Deformarea plastică are o influență deosebit de mare asupra procesului de grafitizare (v. partea a treia a lucrării). În cazul deformării plastice, se formează linii de alunecare în ferită, are loc fărîmițarea și forfecarea lamelelor de cementită și ferită. Deformarea la rece accelerează sferoidizarea, coalescența și grafitizarea cementitei.

Influența deformării asupra grafitizării ulterioare este legată în principal de formarea unui număr mare de microfisuri, în care se formează apoi separările de grafit.

S-a stabilit o legătură între eficacitatea influenței deformării plastice asupra grafitizării și proprietățile plastice ale oțelului.

În partea a patra a lucrării se tratează problema influenței călirii asupra cineticii procesului de grafitizare. S-a stabilit, că această influență este cauzată de transformarea martensitică, în urma căreia se formează microfisuri și deformări ale rețelei cristaline. Se arată, în continuare, influența temperaturii și a menținerii, a compoziției chimice etc. În legătură cu aceasta, autorii arată că rolul particularităților de transformare a carburilor (inclusiv și formarea carburii ε), a dispersității mărite a cementitei și a stării tensionate joacă un rol secundar în accelerarea grafitizării oțelului călit în prealabil.

Lucrarea cuprinde un bogat material experimental și este scrisă la un nivel științific înalt.

Unele probleme tratate în lucrare ridică anumite discuții. Astfel, oțelurile cu conținut de carbon și siliciu ridicat (oțelurile *J*, *Z*, *I*, și *K*) posibil să conțină (avînd în vedere dimensiunile probelor), numeroase separări de grafit, fie ele chiar submicroscopice. Deci, precipitarea grafitului la unele din aceste oțeluri a avut loc în condițiile cînd existau deja centrele de grafitizare. De asemenea, nu este clar stabilită legătura dintre gradul de dezoxidare și modificare și viteza de grafitizare. Nici influența defectelor *biografice* nu este științific determinată.

De altfel, ultima problemă în general este interpretată prea simplist.

Lucrarea prof. K. P. Bunin şi colaboratorilor lui, prezintă un interes deosebit de mare pentru cercetătorii, inginerii, cadrele didactice şi studenţii care se ocupă cu problemele metalografiei oţelurilor grafitate.

L. Sofroni

SIMPOZION EUROPEAN PRIVIND INHIBITORII COROZIUNII, Ferrara (Italia) Comptes rendus — Universita Degli Studi di Ferrara 1961, 782 p.

Lucrarea editată de Universitatea din Ferrara cuprinde 35 de comunicări originale (precum şi discuţiile pe marginea acestora) prezentate la Simpozionul European privind inhibitorii coroziunii care a avut loc între 28 septembrie — 1 octombrie 1960 la Ferrara (Italia) şi la care au participat 158 de specialişti din 22 de ţări europene şi extra-europene.

Comunicările sînt în părţi aproape egale, fie studii pur ştiinţifice, fie realizări practice importante în domeniul inhibitorilor coroziunii.

Dintre studiile pur ştiinţifice se remarcă îndeosebi următoarele comunicări :

1. *Inhibitorii coroziunii prin adsorbţie şi cei care formează un film electrolitic* de H. Fischer, în care autorul pornind de la clasificările cunoscute ale inhibitorilor de coroziune expune ipotezele generale pentru cazul inhibiţiei prin adsorbţie, ipoteze care pot fi enunţate pentru toate procesele electrochimice la interfaţă. Gradul de acoperire este caracterizat de tipul de adsorbţie de constituţia şi concentraţia inhibitorului, de configuraţia electronică şi de frecvenţa de vibraţie a atomului metalic precum şi de substructura stratului.

În funcţie de gradul de acoperire inhibitorii de suprafaţă pot încetini procesele parţiale catodice sau anodice (adică transferul de ioni prin stratul dublu, recombinarea atomilor de hidrogen). Inhibitorii care formează un film electrolitic împiedică trecerea materiei în stratul de difuzie şi în zona de convecţie a electrolitului, acţiunea lor fiind în general tot mai puternică cu creşterea valorilor pH-ului.

2. *Despre problema mecanismului acţiunii inhibitorilor* de S. A. Balezin în care autorul prezintă o teorie interesantă asupra inhibitorilor coroziunii metalelor care pot fi clasificaţi pe baza acţiunii lor în două categorii :

A. Inhibitori care îşi exercită acţiunea lor asupra suprafeţii metalelor ; *B.* Inhibitori care acţionează asupra mediului corodant.

Inhibitorii de tip *A* prezintă o neuniformitate a mecanismului de acţiune. Acţiunea lor se prezintă ca rezultat al unei adsorbţii fizice a inhibitorului pe suprafaţa metalică, creşterii supratensiunii hidrogenului, formării de compuşi superficiali chimici, de pelicule coloidale sau de compuşi complecşi puţin solubili sau insolubili.

3. *O teorie a adsorbţiei pentru compuşii organici ca inhibitori ai coroziunii* de N. Hackermann.

4. *Investigaţii asupra mecanismului protecţiei metalelor de coroziune cu ajutorul inhibitorilor volatili* de I. L. Rozenfeld, V. P. Persianţeva, M. N. Polteva şi P. B. Terentiev.

Dintre comunicările prezentate la Simpozion şi care prezintă un deosebit interes practic se remarcă :

1. *Inhibitorii de coroziune în industria petrolului* de I. D. Bregman, în care autorul examinează diferitele tipuri de substanţe folosite ca inhibitori în acest domeniu de activitate industrială precum şi mecanismul eventual al acţiunii lor. Cercetările efectuate în acest domeniu duc la următoarele concluzii : interacţiunea factorilor corosivi dă loc la probleme diferite cu

soluţii diferite pentru fiecare sistem studiat, bacteriile ca factori exteriori influenţează puternic asupra proceselor de coroziune şi inhibiţie, uleiul într-un sistem apos modifică radical mecanismul de inhibiţie a coroziunii.

2. *Despre inhibiţia procesului de dizolvare a metalelor în medii acide. Determinarea directă a adsorbţiei unor derivaţi ai tioureei la corodarea spontană a fierului* de L. Cavallaro, L. Felloni şi G. Trabanelli. Procesul de coroziune al fierului ARMCO în soluţie de HCl de diferite normalităţi este frînat de substanţe ca *p*-tolylthioureea şi *s*-difeniltioureea procesele de inhibiţie datorîndu-se adsorbţiei generale a moleculelor de substanţe organice pe suprafaţa metalică, acţiunea predominantă fiind asupra reacţiei catodice care duce la creşterea supratensiunii hidrogenului.

3. *Inhibitorii de decapare şi fragilizare datorită hidrogenului la unele oţeluri* de U. Trägardh, autorul determină în cercetările sale că inhibitorii din grupa thiocarbanidică măresc fragilizarea datorită hidrogenului, acţiune care poate fi diminuată de prezenţa iodurilor alcaline concomitent cu mărirea puterii de inhibiţie a substanţelor respective.

Celelalte comunicări prezentate la Simpozion sînt de asemenea interesante din punct de vedere teoretic şi de un real folos practic ele tratînd problemele cele mai actuale din domeniul vast de activitate ştiinţifică al inhibitorilor de coroziune.

Discuţiile pe marginea acestor comunicări au fost rodnice precizînd unele aspecte particulare ale lucrărilor respective.

Lucrarea editată de Universitatea din Ferrara prezentînd în mod îngrijit comunicările de la Simpozionul European privind inhibitorii coroziunii, este de un real folos pentru cercetătorii şi inginerii din industria petrolului şi chimiei, din industria metalurgică şi alte ramuri de activitate ştiinţifică şi practică, care sînt preocupaţi de probleme ca studierea şi folosirea nhibitorilor de coroziune, în scopul realizării unor economii importante în producţie.

St. Zămîrcă

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

Tomul VII 1962

INDEX ALFABETIC

	Nr.	Pag.
METALURGIE FIZICA		
BALTĂ P. şi OPREA F., Proprietăţile semiconductoare ale maselor sinterizate din sistemul $ZnO-TiO_2$	4	405
BOLGIU O., Proprietăţile zincului ca punct de plecare pentru deducţii şi ipoteze asupra rolului izotopilor în structura cristalină	2	131
BOLGIU O. şi BOLGIU M., Transformările ,,subalotropice'' ale fierului legate de unele proprietăţi ale oţelurilor	1	7
CORNEA I. şi ZĂMÎRCĂ ŞT., Unele aspecte ale coroziunii atmosferice în centrele metalurgice din R.P.R.	2	161
DIDIV B., RITTENBERG V. şi ROMAN P., Studiul distribuţiei impurităţilor dintr-un lingou de material semiconductor pornind de la o pastilă dotată, prin topirea zonară repetată, cu aplicaţii la dotarea siliciului	1	63
DRĂGAN N., Contribuţii la studiul descompunerii izoterme în intervalul bainitic, a austenitei din oţelurile slab aliate	4	383
DUMITRESCU TR., IONESCU ST. C. şi SOLACOLU M., Cercetări cu privire la transformarea izotermă a austenitei în unele oţeluri aliate şi nealiate	3	283
LUSCAL N., Metoda de măsură a conductibilităţii termice şi a forţei termoelectromotoare a metalelor, aliajelor şi a semiconductorilor în intervalul de temperaturi de la 80°K pînă la 400°K.	4	393
PETRESCU N., PROTOPOPESCU M. şi SOMEŞAN M., Obţinerea monocristalelor de InSb şi studiul repartiţiei dislocaţiilor în ele	2	153
PROTOPOPESCU M. şi PETRESCU N., Aliaje semiconductoare pe bază de telur pentru frigidere termoelectrice	1	33
PROTOPOPESCU M., ZĂMÎRCĂ ŞT., PETRESCU N. şi TRIŢĂ V., Rezistivitatea electrică a indiului în funcţie de gradul de puritate	3	305
RITTENBERG V., DIDIV B. şi ROMAN P., Dislocaţii şi macle în monocristale de siliciu obţinute prin metoda topirii zonare	1	51

	Nr.	Pag.
PRELUCRAREA METALELOR PRIN DEFORMAŢII PLASTICE		
FISCHGOLD R. şi DRĂGAN I., Cercetări experimentale privind influenţa intensităţii de deformare asupra proprietăţilor mecanice ale unor sortimente de table subţiri laminate la cald	1	89
METALURGIA PULBERILOR		
BOLGIU O., PROTOPOPESCU A. şi CRISTEA S., Sinterizarea pulberilor de cupru şi cupru-alumină în comparaţie cu evoluţia termică a cuprului	4	415
DOMŞA A., BOTHA L. şi PÁLFALVI A., Contribuţii la elaborarea pulberilor magnetice utilizabile în tehnica agricolă	1	103
DOMŞA A., BOTHA L., PÁLFALVI A. şi SÁNDOR L., Segmenţi de piston din pulberi metalice	3	319
DOMŞA A., PÁLFALVI A., BOTHA L., NICOLAE V., COLAN H., SÁNDOR L., FILIPESCU M., PECULEA M. şi CONSTANTINESCU V., Contribuţii la elaborarea materialelor Fe-grafit şi Fe-Cu-grafit	4	441
SIDERURGIE		
SOFRONI L., COSNEANU C., NICOLOIU E. şi FRUCHTER S., Consideraţii privind conţinutul de gaze şi incluziuni nemetalice în fontele brute indigene	1	73
METALURGIE EXTRACTIVĂ		
CLEPER C., Purificarea înaintată a stibiului tehnic	2	179
METALURGIA METALELOR NEFEROASE		
PINCOVSCHI E. şi TONCA E., Studiul desulfurării piritelor în medii inerte	3	329
PREPARAREA MINEREURILOR ŞI MATERIALE AUXILIARE		
BRANISKI AL., Reacţiile dintre oxid de magneziu marin şi cromit în timpul procesului de ardere	2	233
DINESCU R., Comportarea la udarea de către topituri a unor oxizi refractari	3	337
GURAN M., Studiul interacţiunii reactivilor cu mineralele în procesul de flotaţie folosind metoda potenţiometrică	2	219
HUBER PANU I. şi PANDELESCU C., Contribuţii la studiul flotaţiei minereurilor foarte fin măcinate	2	189
IONESCU D. T. şi BRANISKI AL., Obţinerea oxidului de magneziu din apa de mare	4	457

	Nr.	Pag.
APLICAȚIILE IZOTOPILOR RADIOACTIVI ÎN METALURGIE		
LĂBUȘCĂ EL., ALECU M., ANDREESCU N. și MOȚOC C., Studiul uzurii căptușelii refractare a furnalului înalt, cu ajutorul izotopilor radioactivi . .	4	465
LĂBUȘCĂ EL., ALECU M., MIRION I. și CORBESCU C., Studiul identificării surselor de impurificare cu incluziuni nemetalice exogene a oțelurilor elaborate în cuptoarele Siemens-Martin	3	351
PROBLEME NOI ÎN METALURGIE		
TRIPȘA I., Producerea feromanganului afinat din minereuri sărace și fosforoase prin aluminotermia zgurii manganoase lichide	3	361
NOTE		
PETRESCU M. și TRIȚĂ V., Indiu spectral pur din materii prime indigene	2	257
RITTENBERG V., ROMAN P. și DIDIV B., Metodă simplă pentru evitarea depunerii de mustăți la creșterea monocristalelor de siliciu în vid . . .	1	115
RADU S. și NIEDERKORN I., Obținerea zincului de înaltă puritate prin distilare în vid	2	261
INFORMAȚII		
DUMITRESCU TR., Sesiunea științifică a cadrelor didactice din Institutul Politehnic Cluj	3	367
RECENZII		

АКАДЕМИЯ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ

ЦЕНТР МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

ТРУДЫ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПО МЕТАЛЛУРГИИ

Том VII 1962

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

	№	Стр.
МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ		
БАЛТЭ П. и ОПРЯ Ф., Полупроводниковые свойства обожженных масс системы $ZnO — TiO_2$	4	405
БОЛДЖИУ О., Свойства цинка как основа для выводов и гипотез относительно роли изотопов в кристаллической структуре	2	131
БОЛДЖИУ О. и БОЛДЖИУ МАРИЯ, „Субаллотропные" превращения железа, связанные с некоторыми свойствами сталей	1	7
ДИДИВ Б., РИТТЕНБЕРГ В. и РОМАН П., Исследование распределения примесей в слитке из полупроводникового материала, исходя из легированной таблетки, путем повторной зонной плавки, с целью получения кремния с определенными свойствами	1	63
ДРЭГАН Н., К изучению изотермического распада аустенита в бейнитном интервале в низколегированных сталях	4	383
ДУМИТРЕСКУ Т., ИОНЕСКУ К. Ш. и СОЛАКОЛУ М., Исследование изотермического превращения аустенита в некоторых легированных и нелегированных сталях	3	283
КОРНЯ И. и ЗАМЫРКЭ Шт., Некоторые стороны атмосферной коррозии в металлургических центрах РНР	2	161
ЛУСКАЛ Н., Метод измерения теплопроводности и термоэлектродвижущей силы металлов, сплавов и полупроводников в промежутке температур от 80° К до 400°К	4	393
ПЕТРЕСКУ Н., ПРОТОПОПЕСКУ М. и СОМЕШАН М., Получение монокристаллов ZnSb и изучение распределения дислокации в них	2	153
ПРОТОПОПЕСКУ М. и ПЕТРЕСКУ Н., Полупорводниковые сплавы на основе теллура для термоэлектрических холодильников	1	33

	№	Стр.
ПРОТОПОПЕСКУ М., ЗЭМЫРКЭ Ш., ПЕТРЕСКУ Н. и ТРИЦЭ В., Удельное электрическое сопротивление индия в зависимости от степени чистоты	3	305
РИТТЕНБЕРГ В., ДИДИВ Б. и РОМАН П., Дислокации и двойники в монокристаллах кремния, полученных методом зонной плавки	1	51
ОБРАБОТКА МЕТАЛЛОВ ДАВЛЕНИЕМ		
ФИШГОЛЬД Р. и ДРЭГАН И., Опытные исследования, касающиеся влияния интенсивности деформации на механические свойства некоторых марок горячекатанной тонколистовой стали	1	89
ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ		
БОЛДЖИУ О., ПРОТОПОПЕСКУ А. и КРИСТЯ О., Синтетизация порошков меди и медь-окиси алюминия сравнительно с термической эволюцией меди	4	415
ДОМША А., БОТА Л., ПАЛФАЛВИ А. и ШАНДОР Л., Поршневые кольца из порошков металлов	3	319
ДОМША А., БОТА Л. и ПАЛФАЛВИ А., К изготовлению магнитных порошков, пригодных для сельскохозяйственной техники	1	103
ДОМША А., ПАЛФАЛВИ А., БОТА И., НИКОЛАЕ В., КОЛАН Х., ШАНДОР Л., ФИЛИПЕСКУ М., ПЕКУЛЯ М. и КОНСТАНТИНЕСКУ В., К разработке антифрикционных материалов Fe-графит и Fe-Cu-графит	4	441
ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ		
СОФРОНИ Л., КОСНЯНУ К., НИКОЛОЮ Е. и ФРУХТЕР С., Содержание газов и неметаллических включений в доменных чугунах	1	73
ДОБЫВАЮЩАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ		
КЛЕПЕР К., Прогрессивная очистка технической сурьмы	2	179
МЕТАЛЛУРГИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ		
ПИНКОВСКИЙ Е. и ТОНКА Е., Изучение десульфурации пиритов в инертных средах	3	329
ОБРАБОТКА РУД И ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ		
БРАНИСКИ А., Реакции между морской окисью магния и хромитом во время обжига	2	233

	№	Стр.
ГУРАН М., Изучение с помощью потенциометрического метода взаимодействия реагентов с минералами при флотации	2	219
ДИНЕСКУ Р., Поведение некоторых жароупорных окислов при смачивании расплавленной массой	3	337
ИОНЕСКУ Т. Д. и БРАНИСКИ А., Получение магнезии из морской воды	4	457
ХУБЕР ПАНУ И. и ПАНДЕЛЕСКУ К., К вопросу флотации тонкоизмельченных руд	2	129

ПРИМЕНЕНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ В МЕТАЛЛУРГИИ

ЛЭБУШКЭ Э., АЛЕКУ М., АНДРЕЕСКУ Н. и МОЦОК К., Изучение износа огнеупорной футеровки доменной печи при помощи радиоактивных изотопов	4	465
ЛЭБУШКЭ Э., АЛЕКУ М., МИРИОН И. и КОРБЕСКУ К., Выявление источников загрязнения экзогенными неметаллическими включениями сталей, выплавленных в мартеновских печах	3	351

НОВОЕ В МЕТАЛЛУРГИИ

ТРИПША И., Производство аффинированного ферромангана из бедных и фосфористых руд путем алюминотермии жидкого марганцевистого шлака	3	461

ЗАМЕТКИ

ПЕТРЕСКУ М. и ТРИЦЭ В., Чистый спектральный индий из местного сырья	2	257
РАДУ С. и НИДЕРКОРН И., Получение цинка высокой чистоты путем дистилляции в вакууме	2	261
РИТТЕНБЕРГ В., РОМАН П. и ДИДИВ В., Простой метод для предупреждения осаждения „усиков" при выращивании монокристаллов кремния в вакууме	1	115

ИНФОРМАЦИИ

ЦУМИТРЕСКУ Т., Научная сессия преподавательских кадров Клужского политехнического института	3	367

РЕЦЕНЗИИ

ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE
CENTRE DE RECHERCHES MÉTALLURGIQUES

ÉTUDES ET RECHERCHES DE MÉTALLURGIE

Tome VII 1962

INDEX ALPHABÉTIQUE

	N°	Page
MÉTALLURGIE PHYSIQUE		
BALTĂ P. et OPREA F., Propriétés semi-conductrices des masses frittées faisant partie du système $ZnO-TiO_2$	4	405
BOLGIU O., Les propriétés du zinc, point de départ de déductions et hypothèses au sujet du rôle des isotopes dans la structure cristalline	2	131
BOLGIU O. et BOLGIU M., Transformations « sous-allotropiques » du fer rattachées à certaines propriétés des aciers	1	7
CORNEA I. et ZĂMÎRCĂ ȘT., Quelques aspects de la corrosion atmosphérique dans des centres métallurgiques roumains	2	161
DIDIV B., RITTENBERG V. et ROMAN P., Étude de la distribution des impuretés dans un lingot de matériel semi-conducteur en partant d'une pastille dotée, par fusion zonaire répétée, avec des applications à la dotation du silicium	1	63
DRĂGAN N., Contributions à l'étude de la décomposition isotherme, dans l'intervalle bainitique, de l'austénite des aciers faiblement alliés	4	383
DUMITRESCU TR., IONESCU ST. C. et SOLACOLU M., Recherches sur la transformation isotherme de l'austénite des aciers alliés ou non alliés	3	283
LUSCAL N., Méthode pour la détermination de la conductibilité thermique et de la force thermo-électromotrice des métaux, des alliages et des semiconducteurs, dans l'intervalle de température allant de 80°K à 400°K	4	393
PETRESCU N., PROTOPOPESCU M. et SOMEȘAN M., Obtention de monocristaux de InSb et étude de la répartition des dislocations qu'ils renferment	2	153
PROTOPOPESCU M. et PETRESCU N., Alliages semi-conducteurs à base de tellure pour frigidaires thermoélectriques	1	33
PROTOPOPESCU M., ZĂMÎRCĂ ȘT., PETRESCU N. et TRIȚĂ V., Résistivité de l'indium en fonction du degré de pureté	3	305

	N°	Page
RITTENBERG V., DIDIV B. et ROMAN P., Dislocations et macles dans les monocristaux de silicium obtenus par la méthode de la zone fondue . .	1	51
FAÇONNAGE DES MÉTAUX PAR DÉFORMATIONS PLASTIQUES		
FISCHGOLD R. et DRĂGAN I., Recherches expérimentales au sujet de l'influence de l'intensité de déformation sur les propriétés mécaniques de certaines tôles minces laminées à chaud	1	89
MÉTALLURGIE DES POUDRES		
BOLGIU O., PROTOPOPESCU A. et CRISTEA S., Frittage des poudres de cuivre et de cuivre-alumine et comparaison avec l'évolution thermique du cuivre	4	415
DOMŞA A., BOTHA L. et PÁLFALVI A., Contribution à l'élaboration des poudres magnétiques utilisables pour l'agriculture	1	103
DOMŞA A., BOTHA L., PÁLFALVI A. et SÁNDOR L., Segments de piston faits avec des poudres métalliques	3	319
DOMŞA A., PÁLFALVI A., BOTHA L., NICOLAE V., COLAN H., SÁNDOR L., FILIPESCU M., PECULEA M. et CONSTANTINESCU V., Contributions à l'élaboration des matériaux antifriction Fe-graphite et Fe-Cu-graphite	4	441
SIDÉRURGIE		
SOFRONI L., COSNEANU C., NICOLOIU E. et FRUCHTER S., Considérations sur la teneur en gaz et inclusions non métalliques des fontes brutes indigènes	1	73
MÉTALLURGIE EXTRACTIVE		
CLEPER C., Purification poussée de l'antimoine ordinaire	2	179
MÉTALLURGIE DES MÉTAUX NON FERREUX		
PINCOVSCHI E. et TONCA E., Etude de la désulfuration des pyrites en milieux inertes	3	329
PRÉPARATION DES MINERAIS ET MATÉRIAUX AUXILIAIRES		
BRANISKI AL., Réactions entre la magnésie marine et la chromite pendant la cuisson	2	233

	N°	Page
DINESCU R., Comportement des oxydes réfractaires humectés par une masse fondue	3	337
GURAN M., Etude par la méthode potentiométrique de l'interaction des réactifs avec les particules minérales dans le processus de flottation	2	219
HUBER PANU I. et PANDELESCU C., Contributions à l'étude de la flottation des minerais très finement broyés	2	189
IONESCU D. T. et BRANISKI AL., Obtention de la magnésie marine	4	457

APPLICATIONS DES ISOTOPES RADIOACTIFS À LA MÉTALLURGIE

LĂBUȘCĂ EL., ALECU M., ANDREESCU N. et MOȚOC C., Etude de l'usure de revêtement réfractaire d'un haut fourneau à l'aide des isotopes radioactifs	4	465
LĂBUȘCĂ EL., ALECU M., MIRION I. et CORBESCU C., Identification des sources d'impurification par des inclusions non métalliques exogènes des aciers élaborés dans les fours Siemens-Martin	3	351

PROBLÈMES NOUVEAUX EN MÉTALLURGIE

TRIPȘA I., Production du ferromangane affiné à partir des minerais pauvres et phosphoreux, par aluminothermie des scories manganeuses liquides	3	361

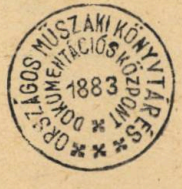
NOTES

PETRESCU M. et TRIȚĂ V., Indium spectralement pur obtenu à partir des matières premières indigènes	2	257
RITTENBERG V., ROMAN P. et DIDIV B., Méthode simple pour éviter les dépositions de whiskers lors de l'accroissement des monocristaux de silicium dans le vide	1	115
RADU S. et NIEDERKORN I., Obtention du zinc de grande pureté par distillation dans le vide	2	621

INFORMATIONS

DUMITRESCU TR., Session scientifique du corps enseignant de l'Institut Polytechnique de Cluj	3	367

COMPTES RENDUS



Pentru a vă asigura o colecție completă și primirea la timp a revistei, reînnoiți abonamentul dv. pentru anul 1963.

ABONAMENTELE SE FAC LA OFICIILE POȘTALE, AGENȚIILE POȘTALE, FACTORII POȘTALI ȘI DIFUZORII VOLUNTARI DIN ÎNTREPRINDERI ȘI INSTITUȚII

LUCRĂRI APĂRUTE ÎN EDITURA ACADEMIEI R.P.R.

METALURGIE

A. CĂLUŞARU, *Depunerea electrolitică a metalelor în formă dispersă*, 320 p. + 3 pl., 21,40 lei.

MECANICĂ APLICATĂ

N. TIPEI, V. N. CONSTANTINESCU, AL. NICA şi O. BIŢĂ, *Lagăre cu alunecare (calcul, proiectare, ungere)*, 436 p., 23,70 lei.

AUTOMATIZARE

GR. C. MOISIL, *Circuite cu tranzistori, vol. I*, 142 p., 8,25 lei; ***vol. II***, 156 p., 8,55 lei.

ERATĂ

Pag.	Rîndul sau figura	în loc de :	se va citi :	din vina
398	fig. 3	I_c	I_t	autorului
398	8	U_f	U_{ef}	,,
406	fig. 1	Zn_2TiO_4+ZnO	$Zn_2TiO_4+ZnTiO_3$	,,
411	fig. 8	concentrația	contracția	,,
417	7 de jos	6% concentrat	6%. S-a adăugat H_2SO_4 concentrat	,,
448	20	carbonatului	carbonului	editurii

c. 5142. St. cerc. metalurg. 4/1962

Din

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

au apărut :

anul I, 1956, 2 n-re (a 5 lei);
anul II, 1957, 4 n-re (nr. 1—2, dublu, 10 lei ; nr. 3 şi 4, a 5 lei);
anul III, 1958, 4 n-re (a 6 lei);
anul IV, 1959, 4 n-re (a 6 lei);
anul V, 1960, 4 n-re (a 6 lei);
anul VI, 1961, 4 n-re (a 6 lei);
anul VII, 1962, 3 n-re (a 6 lei).

Numerele curente se găsesc de vînzare la

LIBRĂRIA ACADEMIEI R. P. R.

Bucureşti, Calea Victoriei nr. 27, sau la orice librărie ştiinţifică din ţară.

Se pot comanda şi prin poştă la secţia „Cartea prin poştă" de pe lîngă Librăria Academiei R.P.R., sau la librăria

„CARTEA PRIN POŞTĂ"

Bucureşti, str. Biserica Enei nr. 16, raionul 30 Decembrie.

Abonamentele se fac la oficiile poştale, agenţiile poştale, prin factorii poştali şi difuzorii voluntari din întreprinderi şi instituţii.

Pentru străinătate, cererile de numere izolate sau de abonamente se fac prin Întreprinderea de stat pentru comerţ exterior „CARTIMEX" I.S.C.E., str. Aristide Briand nr. 14, sau Căsuţa poştală 134—135, Bucureşti.

I. P. 2 c. 3516

Lei 6.—